Journal für praktische Chemie

N. F. Band 156, Heft 4—6 **8. August 1940**

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Graz

Über die Kondensation des Dipentendihydrochlorids mit Phenol

Von **Alois Zinke** und **Herbert Hönel**

Mitbearbeitet von **O. Benndorf, R. Dreweny** und **E. Ziegler**

(Eingegangen am 27. Mai 1940)

Im Laufe von Arbeiten über Terpen-phenol-harze versuchten wir auch krystallisierte Kondensationsprodukte des Dipentens mit Phenol darzustellen. Versuche in dieser Richtung liegen schon von W. Schrauth[1]) und K. Quasebarth vor. Diese Forscher kondensierten Limonen mit Phenol nach dem Verfahren von Koenigs[2]) mit Chlorwasserstoff, sie erhielten aber nur harzartige Reaktionsprodukte, die sich nicht in analysenreine Form bringen ließen. Wir schlugen deshalb einen anderen Weg ein, und versuchten mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion zum Ziele zu gelangen. Da nach diesem Verfahren besonders leicht tertiäre Chloride mit Phenol reagieren, schien die Ausführung analoger Versuche mit Dipentendihydrochlorid aussichtsvoll.

Die Kondensation von Dipentendihydrochlorid mit Phenol gelingt ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels mit geringen Mengen Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel. Das durch Wasserdampfdestillation gereinigte Kondensationsprodukt ist eine harzartige, hell bräunlich-gelbe Masse, aus der sich durch Anrühren mit verschiedenen Lösungsmitteln — besonders gut mit Methylenchlorid und Benzol

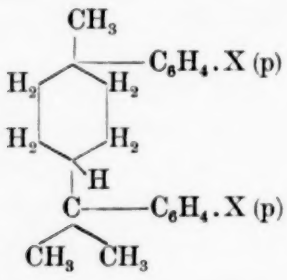
[1]) Schrauth u. Quasebarth, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 854 (1924).

[2]) Koenigs, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3144 (1894); **24**, 179, 3889 (1891).

— leicht Krystalle des reinen Kondensationsproduktes gewinnen lassen.

Zur Reinigung kristallisiert man aus schwach verd. Alkohol um. Man erhält die neue Verbindung in weißen Nadeln mit dem Schmp. 166°. Die Krystalle enthalten 1 Mol Krystallwasser.

Die Analysenwerte stimmen auf das erwartete Kondensationsprodukt, sie entsprechen einem Dioxy-diphenyl-menthan. Unter Berücksichtigung der Struktur der Ausgangsmaterialien kann die Konstitution der neuen Verbindung nicht zweifelhaft sein. Da bei der Friedel-Craftsschen Reaktion das Phenol vorwiegend in p-Stellung reagiert, kann wohl auch in vorliegendem Falle angenommen werden, daß die neue Verbindung ein p,p'-Dioxy-diphenyl-menthan (I) ist.



I. X = —OH
II. X = . H
III. X = . O . $COCH_3$
IV. X = —O . CO . C_6H_5
V. X = —O . CO . C_6H_4 . Br (p)

Auch die Analysenergebnisse der nachstehend beschriebenen Derivate, die wir zur Charakterisierung darstellten, bestätigen, daß eine Verbindung der Zusammensetzung I vorliegt. Der Acetylester bildet weiße Krystallplättchen vom Schmp. 122°, der Benzoylester weiße Krystalle vom Schmp. 169,7° und der Brombenzoylester weiße Nadeln, die bei 209° schmelzen.

Mit dem Benzoylester wurden auch Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die aber zu hohe Werte ergaben, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Verbindung zur Bildung assoziierter Moleküle neigt. Das Diphenolmenthan zeigt keine Neigung zur Verharzung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt keine Veränderung ein, eine auf 240° erhitzte Probe ergab bei der Aufarbeitung unverändertes Ausgangsmaterial.

Die Chlorierung und Bromierung des Dioxy-diphenylmethans lieferte keine krystallisierten Produkte, auch die Dehydrierung zum aromatischen Grundkörper gelang nicht. Die Oxydation mit verd. Salpetersäure im Rohr bei 150° ergab

Pikrinsäure. Versuche, aus dem Dioxydiphenylmenthan krystallisierte Kondensationsprodukte mit Formaldehyd zu erhalten, schlugen fehl. Sowohl bei Kondensation in alkalischer Lösung, wie auch in Gegenwart von Säuren wurden nur schmelzbare, harzartige Produkte erzielt, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Andere Phenole wie Resorcin, Guajakol kondensieren ebenfalls mit Dipentendihydrochlorid. Die erhaltenen Produkte waren harzartige Massen, die nicht krystallisierbar waren.

Ein krystallisiertes Produkt konnte aber mit Benzol unter Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel erzielt werden. Neben einer harzartigen Masse erhält man eine Substanz in weißen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 242,5° schmelzen und bei der Analyse Werte liefern, die auf die Zusammensetzung des erwarteten Diphenylmenthans (II) stimmen.

Analoge Versuche, Bornylchlorid mit Phenol zu kondensieren, führten zu keinen krystallisierbaren Verbindungen.

Über Versuche, mit Chlor-cyclohexyl-cyclohexanon[1]) und anderen tertiären alicyclischen Chloriden wird in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Kondensation des Dipentendihydrochlorids mit Phenol

Das zur Reaktion verwendete Dipentendihydrochlorid wurde auf folgendem Wege gewonnen: Unter Wasserkühlung leitet man in 500 g Dipenten (von der Firma Schering) trocknes Salzsäuregas ein, bis eine Aufnahme von etwa 50 g Chlorwasserstoff pro 100 g Dipenten erreicht ist. Das dunkle Reaktionsprodukt wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 15 mm Druck destilliert zwischen 75 und 115° zunächst eine Mischung von Dipenten und Monohydrochlorid ab, ab 115° beginnt das Destillat in der Vorlage zu erstarren. Die zwischen 115 und 128° siedende Fraktion wurde aus Alkohol durch Zusatz von geringen Mengen Wasser umkrystallisiert. Weiße Plättchen, Schmp. 50°. Die Reinheit des Präparates wurde auch durch die Analyse bestätigt.

a) Kondensation mit Aluminiumchlorid als Katalysator. In 25 g geschmolzenes Phenol trägt man bei 40° 27 g Dipentendihydrochlorid ein und fügt unter Umschwenken 0,25 g

[1]) O. Wallach, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 70 (1907).

fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid zu. Die Reaktion vollzieht sich unter starker Abspaltung von Chlorwasserstoff. Man steigert die Temperatur allmählich auf 65° und erwärmt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffabspaltung.

Das Rohprodukt unterwirft man einer Wasserdampfdestillation, durch die unverändertes Phenol und etwas Dipenten entfernt wird. Die Menge des nicht in Reaktion getretenen Phenols beträgt 7,6 g. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation ist ein helles, hartes Harz. Zur Isolierung des Dioxydiphenylmenthans teigt man das Kondensat mit Methylenchlorid an und läßt die Mischung über Nacht lose zugedeckt stehen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich eine reichliche Menge weißer Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser gereinigt werden.

Die neue Verbindung (I) krystallisiert in weißen Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, bei längerem Liegen an der Luft tritt Verwitterung ein. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Dioxydiphenylmenthan in der Kälte unlöslich, bei gelindem Erwärmen erhält man eine schwach citronengelbe Lösung. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die neue Verbindung leicht löslich, unlöslich aber in tiefsiedendem Petroläther. Zur Analyse wurde mehrmals aus verdünntem, siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 166°.

0,3406 g Subst. gaben beim Trocknen bei 110° 0,0187 g Wasser ab.

$C_{22}H_{28}O_2.H_2O$ Ber. 5,26 Gef. 5,48 H_2O

4,068 mg getr. Subst.: 12,12 mg CO_2, 3,21 mg H_2O.

$C_{22}H_{28}O_2$ Ber. C 81,43 H 8,70 Gef. C 81,26 H 8,83

b) Auch die Versuche unter Anwendung von Zinkchlorid führten zum gleichen Ergebnis. Auf den unter a) angeführten Reaktionsansatz verwendeten wir 0,1 g wasserfreies Zinkchlorid als Kondensationsmittel. Zur Isolierung des Dioxydiphenylmenthans eignet sich hier aber das Benzol besser als das Methylenchlorid. Durch Anteigen mit etwa der $1^1/_2$-fachen Menge Benzol erhält man aus dem harzartigen Rohprodukt weiße Krystalle, die durch Umkrystallisation aus verdünntem, siedendem Alkohol gereinigt werden können. Die Identität mit der oben beschriebenen Verbindung (I) wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt erwiesen.

1,8-Diacetyl-dioxy-diphenylmenthan (III)

Das Acetylderivat wurde auf dem üblichen Wege durch Kochen von 1 g Substanz mit 10 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0,5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat dargestellt. Nach 4-stündigem Erhitzen schüttelt man mit verd. Sodalösung und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus verd. Alkohol um.

Rhombische Plättchen, Schmp. 122°.

4,06 mg Subst.: 11,42 mg CO_2, 2,89 mg H_2O.

$C_{26}H_{32}O_4$ Ber. C 76,47 H 7,90 Gef. C 76,71 H 7,95

1,8-Dibenzoyl-dioxy-diphenylmenthan (IV).

Man fügt zu einer mit 20 g Pyridin versetzten Lösung von 1 g Dioxy-diphenylmenthan in 80 g Chloroform tropfenweise unter Kühlung und Schütteln Benzoylchlorid zu. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man 1 Stunde am siedendem Wasserbade. Das Reaktionsgemisch wird dann zunächst mit Wasser, dann mit verd. Schwefelsäure, Wasser und verd. Lauge ausgeschüttelt. Der nach Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Körper wird mit Alkohol gewaschen und dann aus verd. Aceton umkrystallisiert.

Weiße, zu Drusen verwachsene Kryställchen. Schmp. 169,7°.

4,081, 4,140 mg Subst.: 12,20, 12,38 mg CO_2, 2,57, 2,59 mg H_2O.

$C_{36}H_{36}O_4$ Ber. C 81,20 H 6,76
Gef. „ 81,53, 81,55 „ 7,04, 7,00

1,8-Di-p-brombenzoyl-dioxy-diphenylmenthan (V)

Zu einer Lösung von 1 g Dioxydiphenylmenthan und 20 g Pyridin fügt man anteilweise eine Mischung von p-Brombenzoylchlorid und Chloroform zu. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade und läßt über Nacht stehen. Es scheiden sich zunächst Krystalle von p-Brombenzoesäure aus, die man durch Filtrieren von der Mutterlauge trennt. Beim längeren Stehen der Mutterlauge fällt das Brombenzoylderivat in feinen Kryställchen aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus siedendem, mit Alkohol versetztem Benzol um.

Der Brombenzoesäureester krystallisiert in derben, prismatischen Nadeln. Schmp. 208,8°.

4,070, 3,70 mg Subst.: 9,35, 8,51 mg CO_2, 1,77, 1,63 mg H_2O. — 4,044 mg Subst.: 2,23 mg AgBr.

$C_{36}H_{34}O_4Br_2$	Ber. C 62,61	H 4,92	Br 23,20
	Gef. „ 62,65, 62,72	„ 4,86, 4,91	„ 23,46

Oxydationsversuch. 1 g Dioxydiphenylmenthan (I) wurde mit 20 g verd. Salpetersäure (d = 1,1) 8 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde eingeengt, die abgeschiedenen gelben, plättrigen Krystalle abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man reine Pikrinsäure.

Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit reiner Pikrinsäure liegen bei 122°.

1,8-Diphenylmenthan (II)

Man versetzt eine Lösung von 10 g Dipentendihydrochlorid und 10 g Benzol unter Eiskühlung mit 0,5 g Aluminiumchlorid. Nach Aufhören der lebhaften Chlorwasserstoffentwicklung beendet man die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf 50°. Man gießt von einer harzigen Abscheidung ab und läßt die Reaktionsflüssigkeit unter Eiskühlung stehen. Nach 12-stündigem Stehen scheiden sich weiße Nadeln ab, die man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol reinigt. Der neue Kohlenwasserstoff ist in kaltem und warmem Alkohol, in Chloroform und Aceton wenig löslich, löslich aber in siedendem Benzol; in kalter Schwefelsäure ist er ebenfalls unlöslich. Die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigte Substanz schmilzt bei 242,5°.

3,930, 3,496 mg Subst.: 12,76, 11,40 mg CO_2, 3,97, 3,46 mg H_2O.

$C_{22}H_{28}$	Ber. C 88,89	H 11,11	Gef. C 88,55, 88,92	11,31, 11,08

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

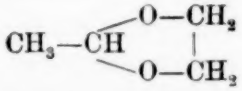
Über die Stabilisierung von Ketoverbindungen durch Acetalisierung

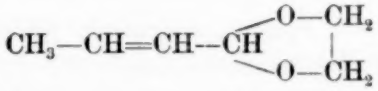
Von **Martin Kühn**

(Eingegangen am 20. Juni 1940)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Stabilisierung von Ketoverbindungen durch Acetalisierung als Arbeitsmethode angewandt, um Verbindungen herzustellen, die vermöge ihrer Fähigkeit, leicht Peroxyde zu bilden, als Katalysatoren bei Polymerisationsvorgängen geeignet sind.

Die Bildung solcher Peroxyde erfolgt sehr leicht bei den cyclischen Acetalen von Aldehyden und Ketonen Derartige Stoffe sind teilweise schon bekannt gewesen. So war das Äthylenacetal des Acetaldehyds (Formel I) von Verlay[1]) aus Acetaldehyd und Glykol und später von Hibbert und Hill[2]) durch Anlagerung von Acetylen an Glykol erhalten worden. Das Crotonaldehyd-äthylenacetal (Formel II) war von Leopold und Michael[3]) aus Crotonaldehyd und Äthylenglykol bei Gegenwart von wasserfreier Salzsäure und Chlorcalcium dargestellt worden.

I 

II 

In einer während der Bearbeitung meiner Versuche erschienenen Mitteilung wurde von K. Hess[4]) darauf hingewiesen, daß beim Dioxan dessen Gehalt an Isodioxan, also das Acetaldehyd-äthylenacetal, wahrscheinlich die Ursache für die Per-

[1]) Bull. Soc. chim. France, Mém. (3) **21**, 276 (1899).
[2]) J. Amer. chem. Soc. **45**, 3108 (1923).
[3]) DRP. 434989; C. **1926**, I, 2845; Frdl. **15**, 1715.
[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2627 (1938).

oxydbildung des Dioxans ist. Gelegentlich früherer Versuche über die Verwendbarkeit von Glykoläthern als Lösungsvermittler für in Wasser schwer lösliche Stoffe war beobachtet worden, daß die Glykoläther und Diglykoläther bei Anwesenheit von Sauerstoff, besonders leicht unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht, Peroxyde bilden. Da ja die Äthylenacetale als cyclische Äther des Glykols aufgefaßt werden können, war vorauszusehen, daß auch diese cyclischen Äther Peroxyde bilden würden. Die Herstellung der Peroxyde gelang bei den dargestellten cyclischen Acetalen leicht beim Belichten mit der Quecksilberlampe unter Sauerstoff.

Die Darstellung solcher cyclischer Ketale aus Ketoverbindungen wurde von mir vor einigen Jahren erstmalig bei Aminoketonen durchgeführt[1]). Die Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen erfolgt nur bei Gegenwart saurer Katalysatoren wie z. B. gasförmiger Salzsäure in wasserfreier alkoholischer Lösung. Um diese Reaktion auf basische Ketone anwenden zu können, mußte man diese vorher in ihre Salze überführen. Zur Entfernung der letzten Spuren des den Salzen von der Herstellung her anhaftenden Wassers benutzte ich die azeotrope Destillation mit Benzol. Zur Bildung der Acetale wurden die so entwässerten Salze nach Zusatz von 2 Mol Alkohol bzw. 1 Mol Glykol und einer geringen Menge Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure unter Rückfluß des Benzols gekocht, bis die berechnete Menge Wasser abdestilliert war[2]). Diese

[1]) Nach bisher unveröffentlichten Versuchen aus dem Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Elberfeld.

[2]) Diese Arbeitsweise, die sich aus der Notwendigkeit der restlosen Entwässerung der Salze der Ketobasen ergab, ist von mir schon 1935 im Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Elberfeld ausgearbeitet worden. Eine Veröffentlichung ist aus bestimmten Gründen damals nicht erfolgt. Die Anwendbarkeit der Methode auf Ketosäureester war ebenfalls von mir festgestellt worden und ist in der Zwischenzeit weiter untersucht worden.

Die gleiche Arbeitsweise ist für die Herstellung der cyclischen Ketale nicht basischer Ketone vor kurzem von E. Salmi, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1803 (1938) als neu beschrieben worden. Sie war aber unabhängig von meinen Versuchen auch von anderer Seite schon vor der Mitteilung von Salmi angewandt und auch beschrieben worden. British Celanese Ltd. E.P. 16890/38 v. 7. 6. 38, Amer. Prior. v. 9. 6. 37.

Arbeitsweise führte zu gleich guten Ausbeuten bei Aminoketonen wie auch bei Ketosäureestern und einfachen Ketonen.

Es war damit also experimentell die Möglichkeit eröffnet, zahlreiche cyclische Ketale herzustellen, die in Peroxyde übergeführt werden können, die je nach dem zugrunde liegenden Keton die verschiedensten Löslichkeitseigenschaften aufweisen können.

Für die Polymerisation in der homogenen Lösung, die Wärme- oder Block-Polymerisation, kommen nur die in organischen Lösungsmitteln löslichen Peroxyde aus den cyclischen Ketalen der einfachen Ketone und Ketosäureester in Frage. Durch orientierende Vorversuche mit Vinylacetat konnte festgestellt werden, daß die beim Belichten dieser Ketale mit ultraviolettem Licht entstandenen Peroxyde die Polymerisation beschleunigten.

Für die Verwendung bei der Emulsionspolymerisation war es dagegen von Interesse, Peroxyde herzustellen, die durch den Aufbau ihres Moleküls Löslichkeitseigenschaften aufweisen, die diese Stoffe befähigen, sich an der Phasengrenzfläche, an der die Primärreaktion der Polymerisation erfolgt, anzureichern. Es mußten also Stoffe sein, die sowohl wasserlösliche als auch fettlösliche Gruppen enthalten, also selbst die Eigenschaften eines Emulgators besitzen, und dabei ein zur Peroxydbildung befähigtes Zentrum in ihrem Molekül enthalten. Es wurde darum versucht, solche Stoffe herzustellen, welche einen Fettrest enthalten, worunter ein Alkylrest mit einer geraden Kette von 8 und mehr Kohlenstoffatomen zu verstehen ist, und weiter als wasserlösliche Gruppe eine Carboxylgruppe oder quaternäre Ammoniumsalz-Gruppe, sowie als zur Peroxydbildung befähigtes Zentrum einen Acetalring und gegebenenfalls noch eine Doppelbindung aufweisen. Für eine systematische Untersuchung war die Herstellung ähnlicher Säuren und quaternärer Salze erforderlich, bei denen das Verhältnis zwischen Fettlöslichkeit und Wasserlöslichkeit durch Veränderung der Kettenlänge des Fettrestes und durch Einführung von Hydroxylgruppen in den Acetalring beeinflußt werden konnte.

Acetalisierung von Ketosäureestern

Bei meinen früheren Versuchen hatte ich beobachtet, daß sich der Acetessigester genau so wie einfache Ketone in das

cyclische Ketal überführen ließ. Die bemerkenswerteste Eigenschaft des erhaltenen Ketal-esters war seine auffallende Stabilität. Es konnte festgestellt werden, daß ganz allgemein die cyclischen Ketale der β-Ketosäureester im Gegensatz zu den zugrunde liegenden β-Ketosäureestern bei der Verseifung mit Alkali nicht nach dem Schema der Säurespaltung der β-Ketosäuren zerfielen, sondern die entsprechenden Ketal-carbonsäuren lieferten. Es war durch diese Beobachtung also möglich gemacht, die Acetessigestersynthese für die Herstellung von Ketal-carbonsäuren mit verschieden langer Kohlenstoffkette zu benutzen. Es gelang glatt, durch Einführung von Fettresten, z. B. mittels Dodecylbromid, in den Acetessigester, zu stabilen Ketal-carbonsäuren zu gelangen, die Peroxyde bilden konnten, und in Form ihrer Alkali- oder Triäthanolamin-Salze eine seifenähnliche emulgierende Wirkung zeigten.

Die Darstellung der cyclischen Acetale und Ketale erfolgte, wie schon eingangs erwähnt, durch Kochen der Ketoverbindung mit einem Glykol bei Gegenwart eines sauren Katalysators in Benzol oder Trichloräthylen und Abdestillieren des entstandenen Reaktionswassers. Die Bildung von offenen Ketalen aus einwertigen Alkoholen und Ketonen gelang nach dieser Arbeitsweise nicht.

Diese von mir erstmalig angewandte Arbeitsweise zur Gewinnung der cyclischen Ketale ist während der Bearbeitung meiner Versuche auch von anderer Seite angewandt und beschrieben worden[1]). Die Fortführung meiner Versuche erfolgte selbstverständlich unter klarer Abgrenzung von den Versuchen des Herrn Salmi, deren Richtung aus seinen späteren Mitteilungen hervorgeht[2]).

Die leichte Bildung der cyclischen Ketale mit 5 und 6 Ringgliedern wurde bei allen Ketosäuren beobachtet, einerlei, ob sich die Ketogruppe in α-, β-, γ- oder δ-Stellung zum Carboxyl befand.

Die wichtigste Feststellung war die durch die Einführung des Ketalringes an Stelle der Ketogruppe bewirkte Stabilisierung dieser Ketosäuren. Namentlich für die β-Ketosäuren ist diese Feststellung bemerkenswert. Während die offenen Acetale von

[1]) Salmi, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1803 (1938).
[2]) Salmi, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 319, 601, 789, 1767 (1939).

Ketosäuren, Ketonen und Aldehyden schon bei Zimmertemperatur durch Mineralsäuren, und teilweise schon durch Weinsäure[1]), aufgespalten werden, werden die cyclischen Ketale durch verdünnte Salzsäure erst oberhalb 50° in größerem Ausmaße angegriffen.

Vollkommen resistent sind die cyclischen Ketale der Ketosäureester bei der alkalischen Verseifung. Sie liefern dabei glatt die entsprechenden Carbonsäuren, die an Stelle der CO-Gruppe den sauerstoffhaltigen Ring enthalten. Für die α-Ketosäuren war dieses Verhalten nach einer Beobachtung von Boeseken[2]) bekannt. Es zeigte sich, daß auch die Ketale der β-, γ- und δ-Ketosäuren gegenüber Alkali vollkommen beständig sind. Bei der alkalischen Verseifung der Ester entstanden die entsprechenden Ketale der freien Carbonsäuren, die rückwärts wieder in die Ester übergeführt werden konnten.

Die gleiche Beständigkeit der cyclischen Ketale zeigte sich bei ihrem Verhalten gegenüber Temperaturerhöhung. Während das Diäthylacetal des Acetessigesters nach Claisen[3]) beim Erwärmen in Alkohol und β-Äthoxybuttersäureester zerfällt, läßt sich das aus Acetessigester und Glykol dargestellte cyclische Ketal bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren.

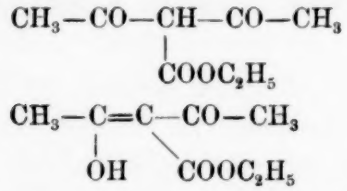
Genau so wie die Ketale der Ketosäureester verhalten sich auch die cyclischen Acetale der Aldehydosäureester, die durch Kondensation von Fettsäureestern mit Ameisensäureester leicht zugänglich sind.

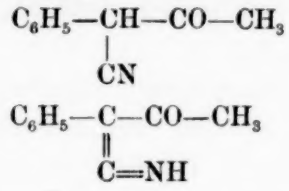
Bei der großen Variationsmöglichkeit der Acetessigestersynthese besteht also die Möglichkeit zum Aufbau der verschiedensten Derivate der cyclischen Ketale mit den verschiedensten Löslichkeitseigenschaften.

Die Überführung der Ketosäureester in die Ketale gelang jedoch nicht in allen Fällen. Sie versagte, wie dies auch bei den einfachen Ketonen und Aminoketonen beobachtet worden war, wenn sich in α,β-Stellung zur CO-Gruppe eine Doppelbindung befand, wie z. B. im Benzyliden- und Furfurylidenacetessigester. Auch die Tatsache, daß beim Di-acetyl-essigester und beim Acetyl-benzylcyanid die Acetalisierung nicht

[1]) Liebigs Ann. Chem. **494**, 272 (1932).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1855 (1928).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3905 (1907).

gelang, kann so erklärt werden, wenn man für diese Verbindungen ihre Enolform zugrunde legt, wobei auch hier eine zur CO-Gruppe α,β-ständige Doppelbindung anzunehmen ist.





Auch beim Diäthylacetessigester, wo, wie in den vorgenannten Fällen an dem zur CO-Gruppe α-ständigen Kohlenstoffatom kein Wasserstoff mehr zur Enolisierung der CO-Gruppe verfügbar ist, erfolgte keine Acetalisierung. Bei monoalkylierten Acetessigestern dagegen, wo noch ein Wasserstoffatom zur Enolisierung vorhanden ist, erfolgte die Bildung der cyclischen Ketale glatt.

Im Gegensatz zu den ungesättigten Ketoverbindungen gelang die Herstellung der cyclischen Acetale bei ungesättigten Aldehyden, wie beim Crotonaldehyd und beim Formyl-benzylcyanid, dessen tautomere Form man als α,β-ungesättigten Aldehyd auffassen kann. Die Untersuchung des Verhaltens der Aldehydo-carbonsäure-ester und Nitrile gegenüber einwertigen Alkoholen ist noch nicht abgeschlossen.

Die Überführung der Ketosäuren in die cyclischen Ketale bewirkt weiter eine Stabilisierung solcher Ketoverbindungen, die als solche leicht in cyclische Verbindungen übergehen, oder in anderer Weise Kondensationen eingehen können. So geht der Phenacyl-acetessigester beim Destillieren, selbst i. V., in das γ-Oxy-γ-phenyl-α-acetyl-vinylessigsäurelacton über[1]). Durch Umsetzung mit Glykol läßt sich der Phenacyl-acetessigester leicht in das Bis-äthylen-ketal überführen, und dieses ist i. V. unzersetzt destillierbar. Unter den Bedingungen der Bildung des Ketals entsteht aber gleichzeitig auch durch Wasserabspaltung aus dem Di-enol der 5-Phenyl-2-Methyl-Furan-3-carbonsäureester, dessen Bildung schon von Paal bei der Einwirkung von Salzsäure auf den Phenacyl-acetessigester beobachtet worden war[2]).

---

[1]) Borsche, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1813 (1906).

[2]) Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2764 (1884).

Ausschließlich in dieser Richtung erfolgte die Reaktion bei dem aus α-Chlorcyclohexanon und Acetessigester hergestellten Cyclohexanon-acetessigester. Hierbei konnte kein Ketal gefaßt werden, sondern es entstand der 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure-ester.

Der Methylen-bis-acetessigester, der, nach den Untersuchungen von Knoevenagel[1]), sich beim Destillieren zersetzt und bei der Einwirkung von Salzsäure sich zu dem ebenfalls sich bei der Destillation i. V. zersetzenden 1-Methylcyclohexenon-(6)-on-(5)-dicarbonsäureester-(2,4) kondensiert, liefert bei der Umsetzung mit Glykol das Bis-Äthylen-ketal des Bis-Methylen-bis-acetessigesters. Dieses läßt sich ohne jede Zersetzung destillieren und liefert bei der alkalischen Verseifung die entsprechende Dicarbonsäure.

Die durch Anlagerung von Malonester und Cyanessigester an Vinyl-Methyl-keton dargestellten Ketosäureester

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH(COOC_2H_5)_2$$

und

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}—COOC_2H_5$$

lieferten bei der Umsetzung mit Glykol die entsprechenden cyclischen Ketale. Die Bildung der nach den Beobachtungen von Vorländer aus ungesättigten Ketonen und Malonester entstehenden Hydroresorcinderivate[2]) wird also durch die Acetalisierung verhindert.

Acetalisierung von Aminoketonen

Bei den Aminoketonen wurde, wie schon oben erwähnt, die Herstellung der Ketale in der Weise vorgenommen, daß die durch Auflösen der Ketobasen in Salzsäure und Eindampfen der Lösung i. V. erhaltenen und durch Kochen mit Benzol entwässerten Salze mit 2 Mol eines einwertigen Alkohols oder 1 Mol eines Glykols bei Gegenwart freier Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure unter Rühren gekocht wurden, bis die berechnete Menge Wasser abdestilliert war.

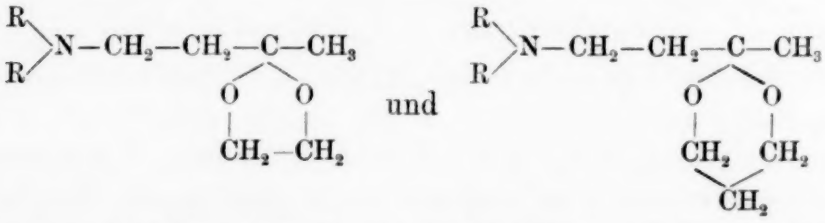
Bei den Versuchen, nach dieser Arbeitsweise offene Ketale mit einwertigen Alkoholen darzustellen, konnten diese in keinem

[1]) Liebigs Ann. Chem. **281**, 94 (1894).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2053 (1894).

Falle, auch bei Verwendung höhersiedender Alkohole wie n-Butanol, Amylalkohol und Octylalkohol und von Xylol oder Dekalin als Hilfsflüssigkeit, erhalten werden. Auch durch Umsetzung der wasserfreien Salze der Aminoketone mit Orthokieselsäureestern konnten keine offenen Ketale erhalten werden, während bei den einfachen Ketonen nach dieser Methode die Darstellung der offenen Ketale mit guter Ausbeute gelingt[1]). Als einzige brauchbare Methode zur Gewinnung der offenen Ketale der Aminoketone erwies sich die Umsetzung der in wasserfreiem Alkohol gelösten Salze mit Orthoameisensäureester.

Mit überraschender Leichtigkeit erfolgte dagegen die Acetalisierung sowohl bei einfachen Ketonen als auch bei Ketosäureestern und den Salzen der Aminoketone, wenn an Stelle von 2 Mol eines einwertigen Alkoholes ein Mol eines Glykols angewandt wurde. Die Umsetzung erfolgte gleich gut mit 1,2- und 1,3-Glykolen, sowie mit Glycerin, das als 1,2- oder als 1,3-Glykol reagieren kann, unter Bildung cyclischer Ketale. Die Ausbeuten waren hierbei nahezu quantitativ. Dagegen erfolgte zwischen 1,4-Glykolen und Ketonen keine Reaktion.

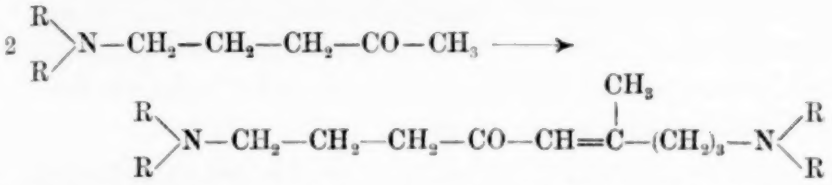
Die Bildung von Verbindungen mit einem 5- oder 6-Ring mit zwei Sauerstoffatomen tritt also bevorzugt ein, während die Bildung des 7-gliedrigen Ringes und der offenen Dialkylketale unter den gleichen Bedingungen nicht möglich ist. Die so leicht erhältlichen cyclischen Ketale



erwiesen sich als äußerst beständige Stoffe gegenüber den ihnen zugrunde liegenden Aminoketonen.

Während die γ-Aminoketone verhältnismäßig beständig sind und erst beim Erwärmen mit alkalischen Kondensationsmitteln sich nach dem Schema der Adolkondensation und nachfolgender Wasserabspaltung unter Bildung ungesättigter Basen kondensieren,

[1]) Helferich, Hausen, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 795 (1924).



sind die β-Aminoketone viel weniger beständig[1]), und die α-Aminoketone sind teilweise überhaupt nur in Form ihrer Salze haltbar. Die cyclischen Ketale der Ketobasen sind dagegen viel beständiger. Sie lassen sich alle unzersetzt destillieren, teilweise ohne Anwendung von Vakuum.

Auch gegenüber den offenen Ketalen weisen sie eine erhöhte Beständigkeit auf. Während die Dimethyl- und Diäthylacetale der Aminoketone sich schon beim Erwärmen in salzsäurehaltiger alkoholischer Lösung wieder aufspalten, und auch beim Erwärmen mit einer kleinen Menge Salmiak oder Zinkchlorid wieder in Alkohol und Aminoketon zerfallen, erwiesen sich die cyclischen Ketale unter den gleichen Bedingungen als vollkommen beständig.

Genau so wie die cyclischen Ketale konnten auch durch Umsetzung der Salze der Aminoketone mit Äthylenmercaptan an Stelle von Glykol die cyclischen Mercaptole der Aminoketone erhalten werden. Über diese Versuche, die noch im Gange sind, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden,

Es wurde das Verhalten von Ketonen untersucht, die eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumsalzgruppe in α-, β- oder γ-Stellung zur Ketogruppe enthielten. Die Darstellung der Aminoketone erfolgte nach bekannten Verfahren.

Die α-Aminoketone wurden durch Alkylierung von Aminen mit α-Halogenketonen dargestellt. Das ω-Aminoacetophenon wurde durch Reduktion von Isonitroso-acetophenon gewonnen und als salzsaures Salz isoliert. Für die Gewinnung der β-Aminoketone kam die Kondensation von Ketonen mit Formaldehyd und Aminen nach Mannich in Frage[1]), die aber nur tertiäre Aminoketone liefert. Die Herstellung von primären und sekundären β-Aminoketonen erfolgte durch Anlagerung von Ammoniak und primären Aminen an ungesättigte Ketone,

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1875 (1920).

wie Mesityloxyd und Vinyl-methyl-keton. Die Herstellung der γ-Aminoketone erfolgte durch Alkylierung von Acetessigester mit β-Diäthylaminoäthylchlorid und anschließende Ketonspaltung des basischen Acetessigesters[1]).

Die Überführung der Ketobasen in die cyclischen Ketale erfolgte in der Weise, daß deren salz- oder schwefelsauren Salze bei Gegenwart freier Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure mit dem Glykol in siedendem Benzol oder Trichloräthylen verrührt wurden. Die Abspaltung des Reaktionswassers setzte dann sofort ein, wobei die Reaktion dadurch erleichtert wurde, daß das Glykol im Anfang als Lösungsmittel für die in Benzol unlöslichen Salze wirkte.

Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß, nachdem die Wasserabspaltung beendet war, das aus einer unteren Schicht des meist öligen Salzes und einer überstehenden Benzolschicht bestehende Reaktionsprodukt zur Abstumpfung überschüssiger Schwefelsäure mit Natriumacetatlösung versetzt wurde. Aus der essigsauren Lösung wurden die Basen mit Natronlauge gefällt, in Benzol aufgenommen und destilliert.

Die erhaltenen Ketalbasen liefern fast alle keine krystallisierten Salze und sind nur durch ihre physikalischen Eigenschaften gekennzeichnet.

Die Bildung der Ketale erfolgte in den meisten Fällen glatt. Nur in wenigen Fällen wurde ein abweichendes Verhalten beobachtet. So entstand beim Kochen des schwefelsauren Salzes der aus Cyclohexylamin durch Kondensation mit Formaldehyd und Vinyl-methyl-keton dargestellten Base

$$(CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-})_2N{-}C_6H_{11}$$

mit Glykol nicht die Ketalbase, sondern die Ketobase wurde unverändert zurückerhalten. Als Ursache dieses abweichenden Verhaltens wurde die zur CO-Gruppe α,β-ständige Doppelbindung erkannt, die ganz allgemein, auch bei einfachen Ketonen und Ketosäuren, die Acetalisierung erschwert.

Ebenfalls abweichend war das Verhalten des Diacetonamins. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Glykol in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure erfolgte keine

[1]) C. 1929, I, 1967.

Acetalbildung, sondern Aufspaltung des Salzes in Salmiak und Mesityloxyd. In geringerem Umfang trat diese Zersetzung auch bei der aus Mesityloxyd und Äthylamin dargestellten sekundären Ketobase ein. Hier gelang es aber, neben Mesityloxyd und Äthylamin die Ketalbase zu fassen.

Ein anderes abweichendes Verhalten wurde bei der Kondensation von Cyclohexylamin mit Formaldehyd und Ketonen beobachtet. Bei Anwendung der freien Base wurden keine Ketobasen, sondern nur Methylolcylcohexylamin erhalten. Bei der Umsetzung von salzsaurem Cyclohexylamin mit Formaldehyd und Cyclohexanon entstand nicht die durch 2-maligen Eintritt von Formaldehyd und Keton zu erwartende tertiäre Diketobase, sondern es wurde die durch Reaktion von 1 Mol Keton und Formaldehyd mit dem vorher durch Formaldehyd methylierten Cyclohexylamin entstandene Ketobase in Form ihres Ketals erhalten.

Es wurde noch versucht, die cyclischen Acetale der durch Kondensation von Aminsalzen mit Formaldehyd und aliphatischen Aldehyden entstehenden, unbeständigen β-Amino-aldehyde herzustellen. Bei der Umsetzung der Salze dieser Basen mit Glykol wurden aber fast nur hochmolekulare Kondensationsprodukte erhalten, so daß diese Versuche bisher noch nicht zu einem greifbaren Ergebnis führten.

Acetalisierung einfacher Ketone

Neben den Ketosäuren und Aminoketonen, deren Überführung in ihre cyclischen Ketale wegen der Möglichkeit der Gewinnung von, wenn auch nur begrenzt beständigen, wasserlöslichen Peroxyden zunächst Gegenstand der Bearbeitung war, wurden auch einfache Ketone in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

Für die Verwendung als Katalysatoren bei der Polymerisation homogener organischer Flüssigkeiten erschienen mir die aus den Ketalen ungesättigter Ketone herzustellenden Peroxyde besonders interessant, weil in diesen neben dem Ketalring noch die Doppelbindung zur Anlagerung von Sauerstoff unter Peroxydbildung befähigt ist.

Als eine für diese Versuche besonders geeignete Verbindung kam das leicht polymerisierbare Vinyl-methylketon in Frage.

Bei der Umsetzung mit Glykol wurde aber daraus nicht das Äthylenketal des Vinyl-methylketons erhalten, sondern es erfolgte zunächst Anlagerung des Glykols an die Vinylgruppe unter Bildung des folgenden Diketonglykoläthers.

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—CO—CH_3$$

Die beobachtete Wasserabspaltung stammte aus der Bildung des Diketals aus diesem primär entstandenen Äther-diketon. Es wurde darum versucht, auf einem Umweg zu dem Vinylketal zu gelangen, indem zunächst an das Vinyl-methylketon Salzsäure angelagert wurde und dann das β-Chloräthyl-methylketon mit Glykol umgesetzt wurde. Hierbei erfolgte schon beim Kochen Abspaltung von Salzsäure unter Rückbildung von Vinylmethylketon. Aus dem daneben entstandenen chlorhaltigen Ketal erfolgte die Salzsäureabspaltung bei der Einwirkung von Alkali nur unvollständig, und das Äthylenketal des Vinyl-methylketons konnte noch nicht rein erhalten werden.

Gänzlich negativ verliefen die Versuche beim Benzalaceton, Furalaceton und Benzalacetophenon. Bei diesen ungesättigten Ketonen, bei denen die Doppelbindung in α,β-Stellung zur CO-Gruppe steht, erfolgte keine Spur einer Ketalbildung. Scheinbar ist für die Ketalbildung die Enolisierung der CO-Gruppe erforderlich, die durch die benachbarte Doppelbindung erschwert wird.

Dagegen gelang die Bildung der cyclischen Ketale beim Acetophenon, und sie ist von Salmi[1]) auch beim Mesityloxyd beobachtet worden.

Die Ketalbildung gelang beim Acetophenon auch noch, wenn in der Acetylgruppe ein Wasserstoff durch Halogen ersetzt war, dagegen nicht mehr beim ω,ω'-Dichloracetophenon, bei dem zwei Wasserstoffatome der Acetylgruppe durch Halogen ersetzt sind.

Um Ketale mit noch weiteren Äthergruppen herzustellen, wurde versucht, α-Halogenketone mit den Na-Alkoholaten des Methylglykols und Methyldiglykols zu verätheren. Wie zu erwarten war, erfolgte aber durch die Einwirkung des Alkalialkoholates völlige Verharzung. Beim Versuch, an Stelle der Halogenketone deren Ketale mit den Na-Alkoholaten umzusetzen,

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 604 (1939).

zeigte sich ein überraschendes Verhalten der Halogen-ketale, indem selbst bei 180° keinerlei Umsetzung erfolgte. Eine durch die Acetalisierung bewirkte gewisse Verminderung der Reaktionsfähigkeit des Halogens war schon beim Chloracetal beobachtet worden[1]).

In noch viel stärkerem Maße wurde sie bei den cyclischen Ketalen der α-Halogenketone festgestellt. Während in den α-Halogenketonen das Halogen infolge der Aktivierung durch die benachbarte CO-Gruppe äußerst beweglich ist, und diese Stoffe dadurch starke Reizwirkungen zeigen, ist in den entsprechenden Ketalen die Reaktionsfähigkeit des Halogens so stark vermindert, daß es so reaktionsträge geworden ist wie aromatisch gebundenes Halogen. Dieses Verhalten des Halogens wurde bei allen untersuchten α-halogenierten und α,α'-dihalogenierten Ketonen beobachtet. Lediglich das α-Chlorcyclohexanon verhielt sich abweichend, indem es beim Kochen mit Glykol in Salzsäure und Cyclohexenon zerfiel.

Der große Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Halogen-ketalen und den zugrundeliegenden α-Halogenketonen wurde zur Ausarbeitung einer Methode benutzt, die Geschwindigkeit der Aufspaltung des Ketalringes unter dem Einfluß von Wasserstoffionen zu messen.

Aus einer schwefelsauren, homogenen, wäßrig alkoholischen Lösung der Halogenketale wurden bei verschiedenen Temperaturen und Zeitabständen Proben entnommen, und der durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge ermittelte Gehalt an abspaltbarem Halogen bestimmt, der ein Maß für die Rückbildung des reaktionsfähigen Halogenketons aus dem Ketal darstellt.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der Halogen-ketale war ihr Verhalten gegen Magnesium, mit dem sie genau so wie Brombenzol unter Bildung von Grignard-Verbindungen reagierten. Die Umsetzung dieser Mg-Verbindungen mit Metallhalogeniden eröffnet die Möglichkeit der Herstellung der verschiedensten metallorganischen Verbindungen, aus denen hinter-

[1]) Störmer, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1504 (1897); Paal, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **246**, 306 (1908).

her durch Aufspaltung des Ketalringes die Ketoderivate der metallorganischen Verbindungen regeneriert werden können, die zu zahlreichen Synthesen benutzt werden können[1]). So können, um nur eine dieser synthetischen Möglichkeiten anzudeuten, über die Oxime Aminoderivate metallorganischer Verbindungen gewonnen werden, die besonders im Hinblick auf ihre chemotherapeutische Anwendungsmöglichkeit interessant sind.

Die Arbeitsweise zur Überführung von Ketonen in cyclische Ketale erwies sich weiter als geeignet, wasserunlösliche Ketone in eine wasserlösliche Form zu bringen. Es gelang glatt, wasserlösliche Derivate von Ketonen auf folgendem Wege herzustellen. Durch Kochen mit Glycerin wurde aus dem Keton das Oxy-propylen-ketal hergestellt, dieses mit Chloressigsäure verestert und das Chloracetat durch Anlagerung an ein tertiäres Amin in ein wasserlösliches quaternäres Salz übergeführt. Durch Umsetzung der Chloracetate mit primären oder sekundären Aminen können säurelösliche Aminoderivate erhalten werden. Über das pharmakologische Verhalten solcher Ketale ist noch nichts bekannt. Es ist aber anzunehmen, daß die Acetalbindung ähnlich wie die Esterbindung im Körper leicht aufgespalten wird, und das zugrunde liegende Keton zur Wirkung kommt.

Es wurde ferner noch festgestellt, daß auch Poly-oxy-Verbindungen unter den angewandten Arbeitsbedingungen mit Ketonen unter Bildung cyclischer Ketale reagierten. So wurde durch Umsetzung von 1 Mol Glucose mit 2 Mol Cyclohexanon ein destillierbares Di-ketal erhalten.

Auch Phenylglucosazon reagierte unter den angewandten Bedingungen mit Cyclohexanon. Während das Phenylglucosazon in Benzol so gut wie unlöslich ist, war das erhaltene harzige Reaktionsprodukt in Benzol leicht löslich. Auch aus Aceton und Phenylglucosazon bildete sich eine in Benzol leicht lösliche Verbindung, desgleichen aus Phenylglucosazon allein beim Kochen in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure und Abdestillieren von Wasser.

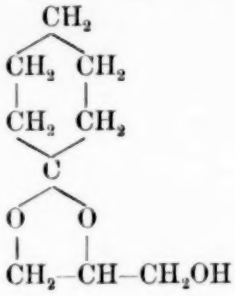
---

[1]) Genau so wie bei den α-Halogenketonen ließ sich im p-Bromacetophenon die Ketogruppe durch Überführung in das cyclische Ketal blockieren.

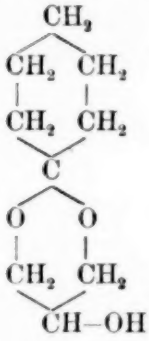
Beschreibung der Versuche

Cyclische Ketale einfacher Ketone

Oxy-propylen-ketal des Cyclohexanons,



oder



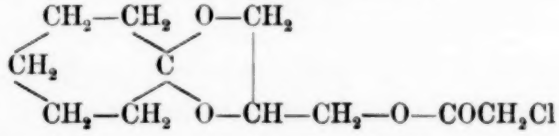
49 g Cyclohexanon (0,5 Mol) wurden mit 48 g Glycerin und 0,1 g Benzolsulfosäure in 100 ccm Benzol an einem Abscheideaufsatz mit Rückflußkühler gekocht und innerhalb 2 Stunden 9 ccm Wasser abdestilliert, die Benzollösung wurde mit Wasser und Na-Bicarbonatlösung gewaschen und destilliert. Es wurden 55 g = 64% d. Th. Oxyketal als farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm 133—135° erhalten. Die Flüssigkeit ist in Wasser wenig löslich. Beim Belichten mit ultraviolettem Licht der Quecksilberlampe erfolgte starke Peroxydbildung.

$d_4^{13} = 1{,}1237$. 28,42 mg Subst.: 65,25 mg CO_2, 23,5 mg H_2O.

$C_9H_{16}O_3$ (172) Ber. C 62,76 H 9,30 Gef. C 62,60 H 9,2

Das von Salmi[1]) beschriebene Äthylenketal des Cyclohexanons zeigt ebenfalls beim Belichten mit ultraviolettem Licht schon nach kurzer Zeit starke Peroxydreaktion.

Chloressigsäureester des Oxy-propylen-ketals des Cyclohexanons,



27 g Oxyketal wurden mit 25 g Chloressigsäure und zehn Tropfen Schwefelsäure in Benzol gekocht und 5 ccm (ber. 4,5 ccm)

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1803 (1938).

Wasser abdestilliert. Die Benzollösung wurde nach dem Auswaschen mit Sodalösung destilliert. Dabei wurden 38 g Chloracetat des Oxyketals = 97,5% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm 170—174° erhalten.

$d_4^{12} = 1{,}2278$. 0,2614 g mit NaOH verseift in salpetersaurer Lösung mit n/10-$AgNO_3$ titriert, verbrauchten 10,4 ccm. Ber. 10,48 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{11}H_{17}O_4Cl$ (248,5) Ber. Cl 14,27 Gef. Cl 14,18

Anlagerung des Chloressigsäureesters an Diäthylaminoäthanol

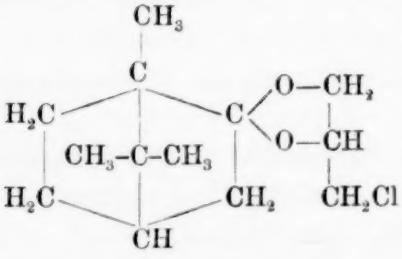
25 g Chloracetat des Oxyketals wurden mit 1,2 g Diäthylaminoäthanol (je 1 Mol) in 3 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt und dabei der Alkohol abdestilliert. Nach Entfernen des letzten Restes Alkohol durch Erwärmen i. V. blieben 3,7 g eines hellgelblichen, dicken, in Wasser leicht löslichen Öles, das allmählich krystallisierte. Schmp. 196° u. Zers.

0,3100 g des Salzes verbrauchten 8,5 ccm n/10-$AgNO_3$. Ber. 8,5 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{32}O_5NCl$ (365,5) Ber. Cl 9,67 Gef. Cl 9,67

Das Chloracetat läßt sich ebenso mit Diäthylamin zum Diäthylaminoessigsäureester des Oxyketals umsetzen. Die Isolierung des basischen Esters wurde vorläufig zurückgestellt.

1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Camphers,



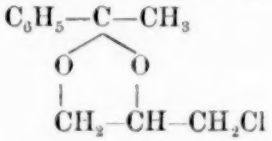
25 g Campher und 20 g Glycerin-α-monochlorhydrin wurden mit 0,1 g Benzolsulfosäure in 100 ccm Benzol gekocht und innerhalb 5 Stunden 2,4 ccm Wasser abdestilliert (ber. 3 ccm). Die mit Bicarbonatlösung gewaschene Benzollösung wurde destilliert. Nach einem Vorlauf von 13 g unverändertem Campher wurden 22,4 g = 56% d. Th. Chlorpropylenketal als farblose,

schwach campherähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 17 mm 146° erhalten.

$d_4^{15} = 1{,}1141$. 0,1008 g Subst.: 0,1008 g AgCl.

$C_{13}H_{21}O_2Cl$ (244,5) Ber. Cl 14,5 Gef. Cl 14,0

1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Acetophenons,

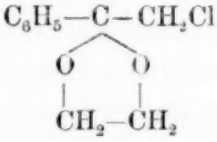


120 g Acetophenon und 110,5 g Glycerin-α-monochlorhydrin (je 1 Mol) wurden in 150 ccm Toluol bei Gegenwart von 2 g Schwefelsäure gekocht und 18 ccm Wasser abdestilliert. Die Toluollösung wurde mit Sodalösung ausgewaschen und destilliert. Nach einem in der Hauptsache aus unverändertem Acetophenon bestehenden Vorlauf wurden 117 g = 55 d. Th. an Chlorketal als fast farblose ölige Flüssigkeit vom Sp. 15 mm 138—140° erhalten.

$d_4^{18} = 1{,}1712$. 0,1982 g Subst.: 0,1307 g AgCl.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$ (212,5) Ber. Cl 16,67 Gef. Cl 16,31

Äthylen-ketal des ω-Chloracetophenons,



77,5 g ω-Chloracetophenon wurden mit 35 g Glykol, ber. 31 g (= je 1 Mol) in 100 ccm Benzol bei Gegenwart von 0,2 g Benzolsulfosäure gekocht und 9 ccm Wasser abdestilliert. Die mit Sodalösung gewaschene Benzollösung wurde destilliert. Es wurden 94 g = 95% d. Th. unter 15 mm bei 144—146° übergehende, sofort erstarrende farblose Füssigkeit erhalten. Aus Methanol umgelöst, zeigten die Krystalle den Schmp. 67°.

Die Krystalle äußern noch eine schwache Reizwirkung auf die Schleimhäute, die aber wahrscheinlich durch geringe noch anhaftende Spuren des äußerst agressiven Chloracetophenons bedingt ist. Beim Versuch der Chlorbestimmung durch Hydrolyse mit alkoholischer Natronlauge erfolgte bei mehrstündigem Kochen keine Spur von NaCl-Abscheidung.

0,2356 g Subst.: 0,1716 g AgCl (Carius).

$C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,5) Ber. Cl 17,9 Gef. Cl 18,1

Beim Kochen des Chlorketals mit Acetessigester–Na in Toluol erfolgte innerhalb 6 Stunden keine Umsetzung. Das eingesetzte Chlorketal wurde fast quantitativ unverändert zurückerhalten.

Es wurde versucht, das Chlorketal mit dem Na-Alkoholat des Methyldiglykols

$$CH_3O—CH_2CH_2—O—CH_2CH_2—ONa)$$

zu einem Keton mit einer Anhäufung von Ätherbindungen umzusetzen. (Bei der Umsetzung des ω-Chloracetophenons erfolgte durch Einwirkung des Alkoholats auf das Ätherketon völlige Verharzung.) Nach 6-stündigem Kochen mit der Na-Verbindung des Methyldiglykols in Toluol wurden 90% des Chlorketals unverändert zurückgewonnen.

Die Prüfung der Beständigkeit des Ketalringes gegen die saure Hydrolyse wurde in der Weise vorgenommen, daß eine homogene methylalkoholische Lösung des Chlorketals, die 3,2% Schwefelsäure und 20% Wasser enthielt, auf 50 und 65° gehalten wurde.

Da das bei der Aufspaltung des Ketalringes zurückgebildete Chlorketon beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge schnell und quantitativ das Halogen abgespaltet, konnte durch Bestimmung des beweglich gewordenen Halogens der Betrag des durch die saure Hydrolyse aufgespaltenen Ketals ermittelt werden.

In nach bestimmten Zeitabständen entnommenen Proben wurde so das durch Aufspaltung des Ketalringes zurückgebildete Chloracetophenon bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

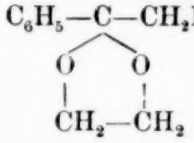
Temperatur	Einwirkungsdauer	Betrag der Aufspaltung
83°	1 Stunde	100%
65°	2 Stunden	96%
50°	1 Stunde	25%
50°	4 Stunden	63%
50°	12 Stunden	100%

In saurer Lösung erfolgt also eine Aufspaltung, aber erheblich langsamer als bei offenen Acetalen, die teilweise schon durch wäßrige Weinsäurelösung gespalten werden[1]).

Das ω-Chloracetophenonketal reagiert in trocknem Äther mit Magnesium unter Bildung einer Grignard-Verbindung. Die Auflösung des Mg erfolgt aber sehr langsam.

Beim Kochen von 1 Mol Di-chloracetophenon ($C_6H_5COCHCl_2$) mit Glykol in Benzol mit Benzolsulfosäure erfolgte keine Wasserabscheidung. Bei der Aufarbeitung wurde das Dichloracetophenon unverändert zurückerhalten.

Äthylen-ketal des ω-Bromacetophenons,



Das ω-Bromacetophenon wurde durch Bromierung von 1 Mol Acetophenon und 1 Atom Brom bei Gegenwart von $NaClO_3$ in Anlehnung an die für die Herstellung von Bromacetophenon gegebene Vorschrift[2]) hergestellt. Das Brom wurde unter schnellem Rühren bei einer Temperatur von 60° eingetropft und in dem Maße zutropfen gelassen, wie Entfärbung erfolgte. Das in 80% Ausbeute erhaltene Produkt erstarrte beim Erkalten sofort zu einer rein weißen Krystallmasse.

Das Bromketon wurde nach dem Abgießen der überstehenden wäßrigen Lösung in Benzol gelöst und durch Abdestillieren des noch anhaftenden Wassers am Abscheideaufsatz getrocknet. Zu der 160 g Bromacetophenon in 150 ccm Benzol enthaltenden Lösung wurden 62 g Glykol (= 1,2 Mol auf 1 Mol Keton) und 10 Tropfen Schwefelsäure zugegeben und innerhalb 3 Stunden die berechnete Menge von 14,4 ccm Wasser abdestilliert. Die mit Bicarbonat gewaschene Benzollösung wurde destilliert. Dabei wurden 174 g = 92% d. Th. Bromketal als farblose, sofort zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit vom Sdp. 11 mm 142° erhalten. Aus Methanol krystallisierte das Bromketal in derben Prismen vom Schmp. 60—61°.

0,2664 g Subst.: 0,2070 g AgBr (Carius).

Ber. Br 32,9 Gef. Br 33

[1]) Liebigs Ann. Chem. 494, 272 (1932). [2]) C. 1927, II, 409.

Das noch nicht umgelöste Produkt zeigte noch eine deutliche Reizwirkung, die durch einen wenn auch geringen Gehalt an unverändertem Bromketon bedingt sein mußte. Zur Entfernung der letzten Spuren Bromketon wurde das Bromketal 170 g in 250 ccm Methanol warm gelöst und mit einer Lösung von 7 g Natrium in 50 ccm Methanol verrührt, wobei unter schwacher Erwärmung und Hellrotbraunfärbung sich eine Menge von etwa 3 g NaBr abschied, die sich beim 1-stündigen Kochen auf dem Wasserbad nicht mehr vermehrte. Nach dem Abdestillieren des Methanols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt. Das sofort fest abgeschiedene Bromketal wurde abgesaugt und destilliert, Sdp. 17 mm 154°. Es zeigte einen süßlichen campherähnlichen Geruch. Beim Stehen am Licht erfolgte Verfärbung und, durch Wiederauftreten der Reizwirkung erkennbar, geringe Zersetzung. Das Bromketal muß darum im Dunkeln aufbewahrt werden.

Bei der Einwirkung von Na-methylat erfolgte bei 1-stündigem und bei 10-stündigem Kochen bei 70° keine Spur einer Umsetzung.

Die Aufspaltung des Ketalringes wurde wieder messend verfolgt durch Erwärmen einer homogenen methylalkoholischen Lösung, die 3% Schwefelsäure und 20% Wasser enthielt, auf 50°. Der Grad der Aufspaltung wurde durch Verseifung einer nach bestimmten Zeitabständen entnommenen Probe mit alkoholischer Natronlauge und Titration des abgespaltenen Broms mit Silberlösung bestimmt.

Temperatur	Einwirkungsdauer	Betrag der Aufspaltung
50°	1 Stunde	89%
50°	2 Stunden	99%
50°	3 Stunden	100%

Das Bromacetophenon-ketal reagiert in trocknem Äther mit Magnesium. Es ist jedoch erforderlich, ein absolut reines Präparat zu verwenden. Bei einem geringen Gehalt an Keton erfolgt bald Stillstand der Auflösung durch Verschmierung des Magnesiums durch eine flockige gelbliche Abscheidung. Es erwies sich als zweckmäßig, das Magnesium zunächst mit Bromäthyl anzuätzen und dann die ganze Menge Bromketal auf

einmal zuzugeben, wobei die anfangs heftige Reaktion durch Kühlung mit Eis gemäßigt werden kann.

Äthylen-ketal des Monobromacetons und Dibromacetons,

Das Bromaceton wurde durch Bromierung von Aceton mit 1 Atom Brom auf 1 Mol Aceton bei Gegenwart von Natriumchloratlösung[1]) dargestellt. Das Rohprodukt wurde direkt mit Glykol (1,1 Mol auf 1 Mol Bromaceton) in Benzol bei Gegenwart von einigen Tropfen Schwefelsäure gekocht. Nach Beendigung der Wasserabspaltung wurde die Benzollösung mit methylalkoholischer Natronlauge bei 40—50° verrührt, mit Wasser ausgewaschen und destilliert. Dabei wurden in einer Ausbeute von 60% d. Th. (bezogen auf Aceton) das Äthylenketal des Monobromacetons als farblose, süßlich riechende Flüssigkeit, die keine Reizwirkung mehr hatte, vom Sdp. 16 mm 76—78° erhalten.

d_4^{18} = 1,3223. 0,1960 g Subst.: 0,2038 g AgBr (Carius).

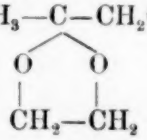
$C_5H_9O_2Br$ (181) Ber. Br 44,2 Gef. Br 44

Daneben wurde noch in einer Ausbeute von 5% d. Th. das Äthylenketal des Dibromacetons als farblose süßlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 16 mm 113° erhalten. Auch dieses Ketal zeigte keinerlei Reizwirkung mehr.

d_4^{14} = 1,8929. 0,2161 g Subst.: 0,3119 g AgBr (Carius).

$C_5H_8O_2Br_2$ (260) Ber. Br 61,5 Gef. Br 61,1

Äthylen-ketal des Monochloracetons,



80 g Chloraceton (1 Mol) und 59 g Glykol (1,1 Mol) wurden in 100 ccm Benzol mit 10 Tropfen Schwefelsäure gekocht, innerhalb 2 Stunden 17 ccm Wasser (ber. 15,7 ccm) abdestilliert.

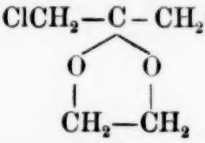
[1]) C. 1927, II, 409.

Die Benzollösung wurde mit 50 ccm Methanol und 50 ccm 25%-iger Natronlauge bei 40—50° 1 Stunde gerührt, mit Wasser verdünnt und die abgetrennte Benzollösung destilliert. Es wurden 110 g = 93% d. Th. Chloracetonketal als farblose, süßlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 18 mm 62—64° erhalten. Das Ketal zeigte keinerlei Reizwirkung.

d_4^{13} = 1,1835. 0,2318 g Subst.: 0,2424 g AgCl (Carius).

$C_5H_9O_2Cl$ = 136,5 Ber. Cl 26,0 Gef. Cl 25,8

Äthylen-ketal des Dichloracetons,



22 g Dichloraceton (1 Mol) und 14 g Glykol (1,2 Mol) wurden in 100 ccm Toluol mit 10 Tropfen Schwefelsäure gekocht. Nach Abdestillieren von 3,2 ccm Wasser (ber. 3,12 ccm) wurde die Toluollösung in der im vorigen Versuch beim Monochloraceton beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es wurden 25 g = 85% d. Th. Dichloraceton-ketal als farblose, völlig reizlose Flüssigkeit vom Sdp. 12 mm 105° erhalten.

d_4^{12} = 1,3568. 0,2074 g Subst.: 0,3460 g AgCl (Carius).

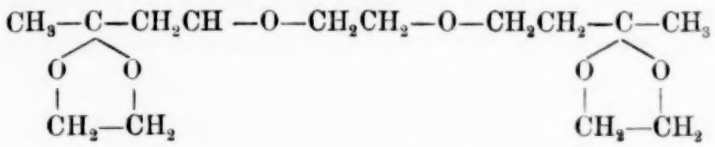
$C_5H_8O_2Cl_2$ (171) Ber. Cl 41,5 Gef. Cl 41,4

Versuche mit Vinyl-methyl-keton

70 g Vinyl-methylketon und 62 g Glykol (je 1 Mol) wurden in 100 ccm Benzol mit 0,2 g Benzolsulfosäure am Abscheideaufsatz mit Rückflußkühler gekocht und innerhalb 4 Stunden 11 ccm Wasser abdestilliert. Nach Zusatz von weiteren 25 g Glykol zu der noch nach Vinylmethylketon riechenden Benzollösung wurden innerhalb 2 Stunden noch 2 ccm und innerhalb weiterer 2 Stunden noch 1,5 ccm Wasser, zusammen 14,5 ccm abdestilliert (ber. 18 ccm). Bei der Destillation der mit Wasser und Sodalösung ausgewaschenen Benzollösung wurden 63 g einer unter 18 mm von 100—160° übergehenden farblosen Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch erhalten, von der etwa $^2/_3$ bei 145—146° siedeten. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch des primär durch Anlagerung von 1 Mol Glykol an 2 Mol Vinylmethylketon entstandenen Äther-diketons

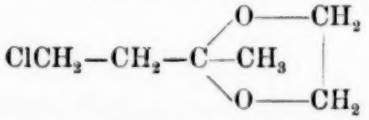
$$CH_3—CO—CH_2CH_2—O—CH_2CH_2—O—CH_2CH_2—CO—CH_3$$

mit dem aus diesem gebildeten Ketal



Das Produkt reagierte mit Brom unter HBr-Entwicklung, was auf einen Gehalt an Keton schließen ließ. Das erwartete Äthylen-ketal des Vinylmethylketons war jedenfalls nicht entstanden.

Anlagerung von HCl an Vinylmethyl-keton und Umsetzung des β-Chloräthyl-methylketons mit Glykol,



In eine Lösung von 100 g Vinylmethylketon in 250 ccm Benzol wurden unter Eiskühlung 51,5 g Salzsäure eingeleitet. Nach Aufnahme der berechneten Menge Salzsäure färbte sich die vorher farblose Lösung braun. Die mit Wasser und Sodalösung ausgewaschene und dabei wieder fast farblos gewordene Benzollösung des Chloräthyl-methylketons wurde mit 100 g Glykol (ber. 87,5 g) und 0,2 g Benzolsulfosäure am Abscheideaufsatz mit Rückflußkühler gekocht, wobei schnell Wasserabscheidung auftrat (27 ccm innerhalb 2 Stunden) und gleichzeitig unter Braunfärbung der Lösung Salzsäure entwickelt wurde, die in Strömen aus dem Kühler entwich und in Wasser aufgefangen wurde (gef. 9 g Salzsäure). Die nach Beendigung der Reaktion mit Wasser und Sodalösung gewaschene Benzollösung wurde destilliert. Neben 26 g eines dunklen öligen Rückstandes wurden 98 g unter 30 mm von 50—70° übergehende farblose Flüssigkeit erhalten.

Für Vinylmethylketon-ketal . . . . ber. 161 g
Für Chloräthylmethylketon-ketal . ber. 214 g

0,5648 g Subst.: 0,2152 g AgCl.

$C_6H_{11}O_2Cl$ (150,5) Ber. Cl 23,6 Gef. Cl 10,2

95 g Cl-haltiges Ketal wurden unter Rühren mit 20,5 g gepulvertem KOH versetzt (ber. für 10,2% Cl 16,4 g KOH).

Unter Erwärmung erfolgte sofort KCl-Abscheidung. Nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser wurde noch 1 Stunde bei Wasserbadtemperatur gerührt. Da eine entnommene Probe noch Cl-haltig war, wurden noch 25 ccm 30%-ige Natronlauge zugesetzt und noch 1 Stunde unter Rühren gekocht, danach mit Wasser verdünnt, die ölige Schicht abgetrennt und destilliert. Es wurden 50 g unter 20 mm bei 75—80° übergehende farblose, süßlich riechende Flüssigkeit erhalten.

0,3520 g Subst.: 0,2670 g AgCl (Carius).

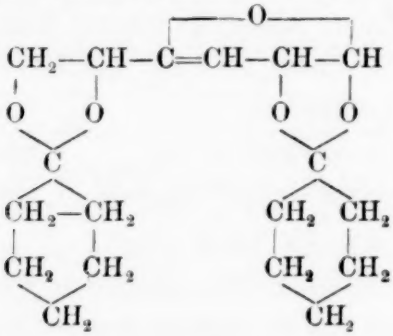
Ber. Cl-ketal 23,6 Gef. Cl 18,8

Die HCl-Abspaltung war also unvollständig. Es gelang auch auf dem Umweg über das Chloräthylmethylketon noch nicht, das Äthylenketal des Vinylmethylketons zu fassen.

β-Chlorpropiophenon und Glykol

84 g β-Chlorpropiophenon [aus β-Chlorpropionylchlorid und Aluminiumchlorid in Benzol dargestellt[1])] wurden mit 31 g Glykol (je 1 Mol) mit 5 Tropfen Schwefelsäure in Benzol gekocht. Es erfolgte schnell Abspaltung von 9 ccm Wasser, wobei aus dem Kühler gasförmige Salzsäure ausströmte. Zur Vervollständigung der HCl-Abscheidung wurde die Benzollösung mit 75 ccm Sprit verdünnt und mit 30 g (1,5 Mol) gepulvertem KOH gerührt, wobei sich unter Selbsterwärmung KCl abschied. Nach 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde mit Wasser verdünnt und die abgetrennte Benzollösung eingedampft. Es wurden 68 g harziger Rückstand erhalten. Das entstandene Reaktionsprodukt war also schon bei seiner Bildung polymerisiert.

Umsetzung von Traubenzucker mit Cyclohexanon,



[1]) J. Amer. chem. Soc. **41**, 845 (1919).

18 g Traubenzucker (wasserfrei) (= 0,1 Mol) und 22 g Cyclohexanon (0,22 Mol) wurden in 50 ccm Benzol und 50 ccm Butanol mit 0,1 g Benzolsulfosäure unter Rühren gekocht. Es erfolgte sofort Wasserabspaltung, und der Traubenzucker ging allmählich in Lösung. Innerhalb 3 Stunden wurden 5,4 ccm Wasser abdestilliert (ber. 3,6 ccm Reaktionswasser aus 0,1 Mol Glucose und 0,2 Mol Keton). Die Benzol–Butanollösung wurde mit Na–Bicarbonatlösung gewaschen. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene zähölige Rückstand wurde bei 0,5 mm destilliert. Neben 4 g glasigem Rückstand wurden 28 g von 180—210°, Hauptmenge bei 193—195° übergehendes, zähöliges, fast farbloses Destillat erhalten.

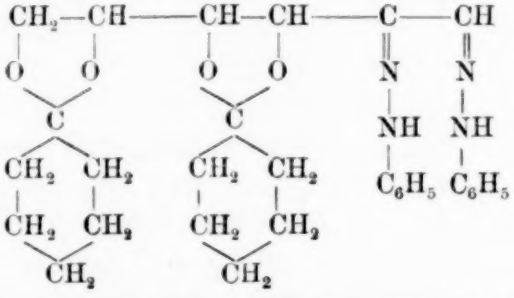
28,45 mg Subst.: 69,25 mg CO_2, 22,3 mg H_2O.

$C_{18}H_{26}O_5$ (322) Ber. C 67,0 H 8,15 Gef. C 66,50 H 8,70

Nach dem Ergebnis der Analyse und der 0,3 Mol betragenden Menge des abgespaltenen Wassers liegt also nicht mehr die wahrscheinlich zunächst gebildete Di-cyclohexanonglucose vor, sondern ein daraus durch Abspaltung von 1 Mol Wasser entstandenes ungesättigtes Ketal.

In Tetrachlorkohlenstoff gelöst nimmt die Substanz Brom auf, so daß auch hierdurch die Anwesenheit einer Doppelbindung bestätigt wird.

Phenylglucosazon und Cyclohexanon,



18 g Phenylglucosazon (0,05 Mol) und 10 g Cyclohexanon (0,1 Mol) wurden in 10 g Butanol und 100 ccm Benzol mit 0,1 g Benzolsulfosäure gekocht. Es erfolgte zunächst keine Veränderung. Nach Zusatz von weiteren 10 g Cyclohexanon und 0,5 g Benzolsulfosäure erfolgte innerhalb 1 Stunde Auflösung unter Abspaltung von 2 ccm Wasser (ber. 0,9 ccm). Nach Auswaschen der Benzollösung mit Bicarbonatlösung wurde das

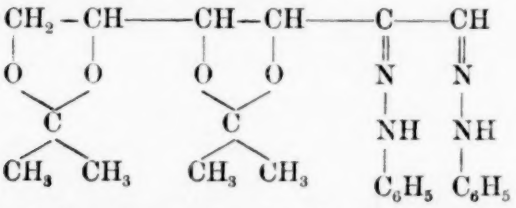
Lösungsmittel und das überschüssige Cyclohexanon mit Wasserdampf abgeblasen. Es blieben 32 g dunkelbrauner harziger Rückstand (ber. 25,9 g für das Di-Cyclohexanon-ketal des Phenylglucosazons). Das harzige Produkt enthält wahrscheinlich Kondensationsprodukte des Cyclohexanons und nur 80% Osazon.

35,0 mg Subst.: 2,56 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{30}H_{38}O_4N_4$ (518) Ber. N 10,8 Gef. N 8,47

für das 80%-ige Produkt ber. 8,73% N

Phenylglucosazon und Aceton,



9 g Phenylglucosazon wurden in 50 ccm Aceton mit 0,1 g Benzolsulfosäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei alles in Lösung ging. Die Lösung hinterließ nach dem Abdampfen i. V. 11 g (ber. 10,9 g) eines dunkelbraunen harzigen Rückstandes.

36,4 mg Subst.: 4,05 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{24}H_{30}O_4N_4$ (438) Ber. N 12,75 Gef. N 12,97

Versuche mit Aminoketonen

Versuche zur Herstellung von offenen Acetalen aus γ-Aminoketonen und 1-wertigen primären Alkoholen

31,4 g (= 0,2 Mol) γ-Diäthylamino-propyl-methyl-keton[1]) wurden in verd. Salzsäure gelöst, und die Lösung i. V. zur Trockne eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit 200 ccm Benzol und 30 g Alkohol (ber. 18,4 g = 2 Mol auf 1 Mol Keton) sowie 1 ccm konz. Schwefelsäure unter Rühren an einem Abscheideaufsatz mit Rückflußkühler gekocht. Innerhalb 2 Stunden wurden nur 2 ccm Wasser (ber. 3,6 ccm) abdestilliert. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten mit Natriumacetatlösung verrührt, aus der essigsauren Lösung die Base mit Natronlauge gefällt, in Benzol aufgenommen und die Benzollösung

[1]) Dargestellt nach C 1929, I, 1967.

destilliert. Dabei wurden 30 g = 96 % der Ketobase vom Siedepunkt 15 mm 82—85° unverändert zurückerhalten.

Das gleiche negative Ergebnis wurde erzielt bei Verwendung von 2 Mol Butanol oder Amylalkohol in Toluol als Hilfsflüssigkeit, sowie bei der Anwendung von Octylalkohol in Dekalin als Hilfsflüssigkeit.

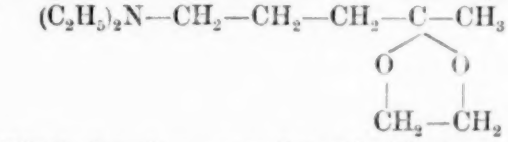
Auch das β-Diäthylamino-äthyl-methyl-keton[1]) lieferte unter den gleichen Arbeitsbedingungen keine offenen Acetale.

Die Herstellung der offenen Acetale dieser Aminoketone gelang schließlich durch Umsetzung der in Alkohol gelösten wasserfreien salzsauren Salze mit Orthoameisensäureester bei niedriger Temperatur bei Gegenwart einer geringen Menge gasförmiger Salzsäure.

Cyclische Ketale der Aminoketone

Äthylen-ketal

des γ-Diäthylamino-propyl-methyl-ketons,

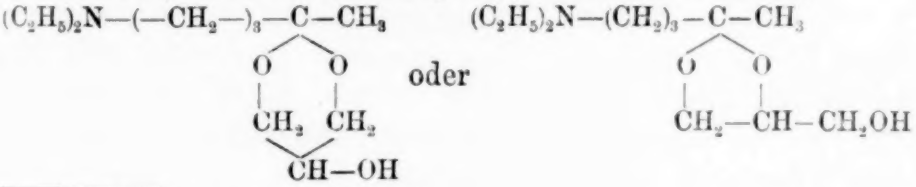


31,4 g Diäthylamino-propyl-methyl-keton wurden, wie oben beschrieben, in das salzsaure Salz übergeführt, und dieses unter Rühren in siedendem Benzol trocken gekocht. Nach Zusatz von 15 g Glykol (ber. 12,4 g) und 0,5 ccm Schwefelsäure wurde zum Sieden erhitzt und innerhalb 1 Stunde 3,6 ccm = 0,2 Mol Wasser abdestilliert. Die Aufarbeitung erfolgte, wie oben beschrieben. Bei der Destillation ging nach einigen Tropfen Vorlauf die Ketalbase als hellgelbliche Flüssigkeit von basischem Geruch vom Sdp. 15 mm 116° über. Ausbeute 34 g = 85 % d. Th.

d_4^{18} = 0,9253. 34,8 mg Subst.: 2,14 ccm N (20°, 756 mm).
$C_{11}H_{23}O_2N$ (201) Ber. N 6,96 Gef. N 7,1

Oxy-propylen-ketal

des γ-Diäthylaminopropyl-methyl-ketons,



[1]) DRP. 266656; Frdl. 11, 786.

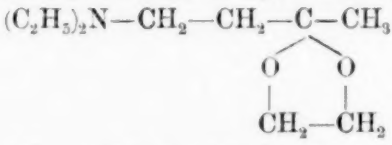
In derselben Weise aus dem schwefelsauren Salz der Ketobase und Glycerin bei Gegenwart von Schwefelsäure in siedendem Benzol dargestellt. Fast farblose, ölige Flüssigkeit von basischem Geruch. Sdp. 15 mm 163°.

$d_4^{18} = 0{,}9931$. 37,6 mg Subst.: 2,2 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{12}H_{26}O_3N$ (232) Ber. N 6,05 Gef. N 6,15

Der durch Schütteln mit Benzoylchlorid in Natronlauge dargestellte Benzoesäureester bildet eine dickölige Flüssigkeit.

Äthylen-ketal des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons,



Die Ketobase[1]) wurde durch Kondensation von salzsaurem Diäthylamin mit Formaldehyd und Aceton in 70%-iger Ausbeute erhalten. 1 Mol Ketobase wurde in überschüssiger Schwefelsäure gelöst, die Lösung i.V. eingedampft, nach Zusatz von 1,1 Mol Glykol in Benzol gekocht und innerhalb 1 Stunde 1 Mol Wasser abdestilliert. Die in 70%-iger Ausbeute erhaltene Ketalbase bildet eine farblose, basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 760 mm 208°, Sdp. 13 mm 93—94°.

$d_4^{18} = 0{,}9438$. 0,3166 g Subst. verbrauchten 17,0 ccm n/10-HCl, ber. 17,0 ccm n/10-HCl. — 34,2 mg Subst.: 2,26 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{10}H_{21}O_2N$ (187) Ber. N 7,50 Gef. N 7,64

Beim Kochen der Ketalbase mit Anilin (je 1 Mol) in Gegenwart von Salmiak erfolgte keine Kondensation. Anilin und Ketalbase wurden unverändert zurückerhalten.

Anlagerung von Dodecylbromid an die Ketalbase

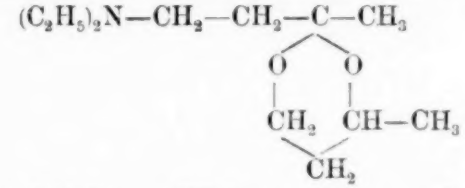
9,5 g Ketalbase und 12,5 g Dodecylbromid (je 1 Mol) wurden zum Sieden erhitzt, wobei sich die sofort beim Kochen auftretende ölige Trübung immer weiter vermehrte, bis nach $^1/_2$ Stunde alles in eine homogene, hellbraune, wachsartige Masse übergegangen war. Das erhaltene quaternäre Salz ist in Alkohol und in Benzol klar löslich. In Wasser löst es sich bis auf eine geringe Trübung. Die stark schäumende Lösung emulgiert ölige Flüssigkeiten.

[1]) DRP. 266656; Frdl. 11, 786.

0,5640 g Subst. verbrauchten 12,7 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{22}H_{46}O_2NBr$ (436) Ber. Br 18,35 Gef. Br 18,0

1,3-Butylen-ketal des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons,

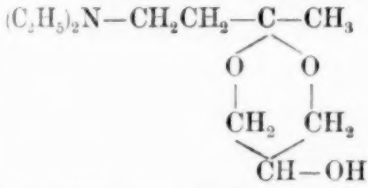


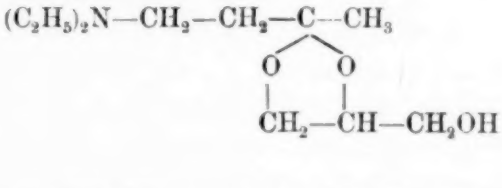
in der oben beschriebenen Weise aus dem schwefelsauren Salz der Ketobase und 1,3-Butylenglykol mit Schwefelsäure als Katalysator in 60%-iger Ausbeute neben unverändertem Aminoketon. Farblose, basisch riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 13 mm 112—113°.

d_4^{18} = 0,9391. 0,1910 g Subst.: 8,80 ccm n/10-HCl, ber. 8,87 ccm n/10-HCl. — 30,5 mg Subst.: 1,74 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{12}H_{25}O_2N$ (215) Ber. N 6,50 Gef. N 6,60

Oxy-propylen-ketal des β-Diäthylaminoäthyl-methyl-ketons,



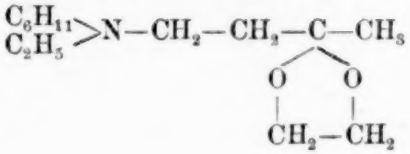


in derselben Weise aus dem schwefelsauren Salz der Ketobase (1 Mol und 1,1 Mol Glycerin mit Schwefelsäure als Katalysator in 40%-iger Ausbeute neben unveränderter Ketobase und harzigem, höhersiedendem Rückstand. Hellgelbe, dickölige Flüssigkeit. Sdp. 12 mm 145—150°.

d_4^{17} = 1,0228. 31,2 mg Subst.: 1,77 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{11}H_{24}O_3N$ (218) Ber. N 6,42 Gef. N 6,60

Äthylen-ketal des β-Cyclohexyl-β-äthylamino-äthyl-methyl-ketons,

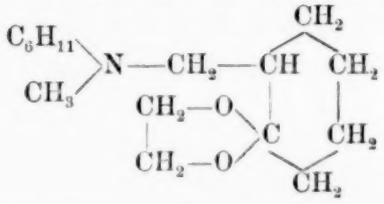


Das durch Kondensation von salzsaurem Cyclohexyläthylamin mit Formaldehyd und Aceton erhaltene salzsaure Salz der Ketobase wurde mit Glykol in Benzol bei Gegenwart einer Spur Benzolsulfosäure gekocht. Die Ketobase wurde nicht isoliert. Die Ketalbase wurde als hellgelbliche, ölige, basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 166° erhalten.

1,050 g Subst.: 4,3 ccm n/1-HCl, ber. 4,35 ccm. — 35,25 mg Subst.: 1,90 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{14}H_{27}O_2N$ (241) Ber. N 5,81 Gef. N 6,3

Äthylen-ketal des α-Cyclohexyl-methyl-aminomethyl-cyclohexanons,



Eine Mischung von 2 Mol Cyclohexanon, 2 Mol Formaldehyd (40%-ige Lösung) und 1 Mol salzsaurem Cyclohexylamin wurde zum Sieden erhitzt und siedete ohne weitere Wärmezufuhr von selbst weiter. Das bis auf einen harzigen Rückstand zum größten Teil in Wasser lösliche Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen i. V. mit 2 Mol Glykol bei Gegenwart einer kleinen Menge Benzolsulfosäure in Benzol gekocht und das Reaktionswasser abdestilliert. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde mit Natriumacetatlösung verrührt. Aus der essigsauren Lösung wurde die Base mit Natronlauge gefällt, in Benzol aufgenommen und destilliert. Die in einer Ausbeute von 50% (ber. auf eingesetztes Cyclohexylamin) erhaltene Ketalbase ist eine farblose, dickölige Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 190—192°, Sdp. 1 mm 160—162°.

$d_4^{18} = 1{,}0375$. 2,550 g Subst.: 9,7 ccm n/1-HCl, ber. 9,55 ccm n/1-HCl. — 31,24 mg Subst.: 1,45 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{16}H_{29}O_2N$ (267) Ber. N 5,30 Gef. N 5,36

Umsetzung von Cyclohexylamin mit Vinyl-methyl-keton und Formaldehyd, $(CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-})_2N{-}C_6H_{11}$

37 g Cyclohexylamin-sulfat (1 Mol) wurden mit 35 g Vinylmethyl-keton und 15 g Paraformaldehyd (je 2 Mol) in 30 g Eis-

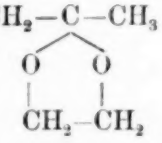
essig auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe in Wasser fast klar löslich war. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs i. V. wurde der ölige Rückstand mit 41,3 g Glykol (2 Mol) bei Gegenwart von Benzolsulfosäure in Benzol gekocht. Es wurden 5 ccm Wasser abdestilliert (ber. 9 ccm). Das Reaktionsprodukt wurde mit Natriumacetatlösung verrührt, aus der essigsauren Lösung die Base mit Natronlauge als braunes Öl gefällt, in Benzol aufgenommen und bei 13 mm bis 120° abdestilliert. Die harzig-zähe Beschaffenheit der in einer Menge von 39 g zurückbleibenden Base läßt auf eine Polymerisation der Vinylgruppen schließen. Die zu niedrige Wasserabspaltung läßt auf Nebenreaktionen des Glykols schließen und berechtigt zu der Annahme, daß keine Acetalisierung erfolgt ist, wie allgemein bei α-β-ungesättigten Ketonen die Acetalisierung erschwert ist.

33,25 mg Subst.: 1,69 ccm N (20°, 758 m).

$C_{16}H_{18}O_2N$ (256) Ber. N 5,46 Gef. N 5,9

für die acetalisierte Base $C_{20}H_{26}O_4N$ (344), ber. N 4,07.

Äthylen-ketal des β-cyclohexylaminoäthyl-methyl-ketons,



Die Ketobase wurde durch Anlagerung von Cyclohexylamin an Vinyl-methyl-keton dargestellt. Beim Destillieren der freien Base i. V., wobei diese von 120—160° überging, erfolgte teilweise Verharzung durch Selbstkondensation.

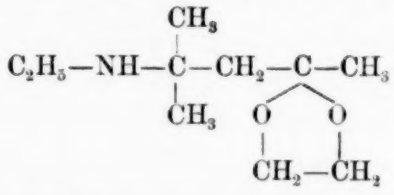
53,2 g Vinyl-methyl-keton wurden unter Kühlung zu 75 g Cyclohexylamin (je $^3/_4$ Mol) in 50 ccm Benzol zugetropft, die Benzollösung mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und die salzsaure Lösung i. V. zur Trockne eingedampft. Der Salzrückstand wurde in Benzol mit 50 g Glykol und 0,2 g Benzolsulfosäure bis zum Aufhören der Wasserabscheidung gekocht. Bei der Aufarbeitung in der beschriebenen Weise wurden neben 30 g unverändertem Cyclohexylamin und 25 g eines dunklen öligen Rückstandes 64 g Ketalbase (= 40% d. Th.) als hellgelbliche, ölige, basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 18 mm 162—163° erhalten.

d_4^{18} = 0,9962. 1,955 g Subst.: 9,2 ccm n/1-HCl, ber. 9,17 ccm n/1-HCl. — 33,65 mg Subst.: 1,94 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{12}H_{23}O_2N$ (213) Ber. N 6,58 Gef. N 6,77

Die Benzoylverbindung der Acetalbase bildet eine dickölige Flüssigkeit.

Äthylen-ketal des Diaceton-äthylamins,



Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 45 g Äthylamin und 98 g Mesityloxyd (je 1 Mol) wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die nicht mehr nach Mesityloxyd riechende Lösung wurde unter Kühlung in verd. Salzsäure eingerührt, die salzsaure Lösung i. V. eingedampft und der ölige Rückstand mit 65 g Glykol und 0,2 g Benzolsulfosäure in Benzol gekocht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in der üblichen Weise wurden neben unverändertem Mesityloxyd und 5 g eines höhersiedenden, dunklen, öligen Rückstandes 20 g Ketalbase (= 11,7% d. Th.) als gelbe, basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 84—86° erhalten.

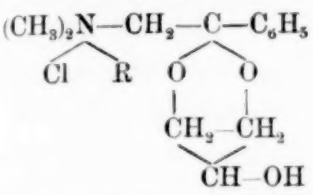
d_4^{18} = 0,9796. 1,368 g Subst.: 7,5 ccm n/1-HCl, ber. 7,35 ccm. — 31,54 mg Subst.: 2,08 ccm N (18°, 758 mm).

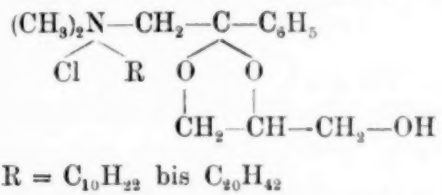
$C_{10}H_{21}O_2N$ (187) Ber. N 7,49 Gef. N 7,72

Versuch mit Diacetonamin

1 Mol Diacetonamin aus 98 g Mesityloxyd und überschüssigem NH_3 in methylalkoholisch-wäßriger Lösung hergestellt, wurde unter Kühlung in verd. Salzsäure gelöst und die Lösung i. V. eingedampft und mit 65 g Glykol und 0,2 g Benzolsulfosäure in Benzol gekocht. Aus dem anfangs öligen Reaktionsprodukt schieden sich immer mehr Krystalle aus, die als Salmiak erkannt wurden. Bei der Aufarbeitung wurden nur Ammoniak und Mesityloxyd erhalten. Das Diacetonamin zerfällt also unter den angewandten Reaktionsbedingungen in seine Komponenten.

Oxy-propylen-ketal
des Phenacyl-dimethyl-alkyl-ammoniumchlorids,





$R = C_{10}H_{22}$ bis $C_{20}H_{42}$

15,45 g Chloracetophenon wurden in kleinen Portionen zu 23,7 g Dimethyl-alkyl-amin (Alkyl-aliphatischer Rest von C_{10}—C_{20}) vom mittleren Mol.-Gew. 237 und 2 ccm Wasser zugegeben und langsam erwärmt. Die entstehende klare Schmelze war in Wasser restlos löslich und enthielt kein Chloracetophenon mehr. Sie wurde mit Benzol wasserfrei gekocht und dann mit 9,2 g Glycerin und 0,05 g Benzolsulfosäure gekocht, wobei innerhalb einer Stunde 1,8 ccm Wasser abdestillierten. Nach dem Abdampfen des Benzols i. V. blieben 46,5 g quaternäres Chlorid (ber. 46,5 g) als hellbrauner, zähöliger Rückstand.

0,6340 g Subst. verbrauchten 13,2 ccm n/10-$AgNO_3$.

Mittleres Mol.-Gew. = 465 Ber. Cl 7,61 Gef. Cl 7,40

Das quaternäre Salz löst sich in Wasser klar unter starkem Schäumen. Die Lösung emulgiert ölige Flüssigkeiten. Aus der wäßrigen Lösung des Salzes wird die quarternäre Ammoniumbase durch Natronlauge als dickölige, in Benzol lösliche Flüssigkeit gefällt.

Versuche mit Ketosäuren

Versuche zur Herstellung von offenen Ketalen aus Ketosäureestern und einwertigen Alkoholen

32,5 g Acetessigester (1 Mol) wurden mit 39 g Äthylalkohol (ber. 2 Mol = 23 g) in 200 ccm Benzol mit 0,1 g Benzolsulfosäure 5 Stunden gekocht. Es erfolgte keine Wasserabscheidung. Die Benzollösung wurde direkt destilliert und der Acetessigester restlos unverändert zurückgenommen.

Auch beim Kochen von 2 Mol Butanol und β-Chloräthylalkohol und je 1 Mol Acetessigester in Toluol bei Gegenwart von Schwefelsäure wurde kein Ketalester, sondern der Acetessigester unverändert wieder erhalten.

Cyclische Ketale von Ketosäureestern

Verseifung des Acetessigester-äthylenketals und Wiederveresterung der Carbonsäure

43,5 g (1 Mol) Acetessigester-äthylenketal[1]) wurden durch Kochen mit 5n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge verseift, die Lösung unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure fast neutral gestellt und die eben noch alkalische Lösung i. V. zur Trockne eingedampft. Die freie Säure ist äußerst leicht in Wasser löslich und konnte beim Ansäuern des Salzes mit Schwefelsäure nicht gefaßt werden. Das trockne Na-Salz wurde mit 50 ccm Alkohol und 200 ccm Benzol verrührt und 12,7 g 1,1 Äquivalent Schwefelsäure zugetropft und bis zum Aufhören der Wasserabscheidung gekocht. Aus der mit Wasser und Sodalösung ausgewaschenen Benzollösung wurden 20 g = 46% Acetessigester-äthylenketal vom Sdp. 25 mm 111—116° erhalten.

1,2640 g mit Natronlauge verseift, verbrauchten 7,25 ccm n/1-NaOH.

Ber. Mol.-Gew. = 174 Gef. Mol.-Gew. = 174

Alkalische Verseifung des Acetessigester-1,3-Butylen-ketals[2])

2,6476 g wurden mit Natronlauge verseift. Verbrauch 13,1 ccm n/1-NaOH.

$C_{10}H_{18}O_4$ Ber. Mol.-Gew. = 202 Gef. Mol.-Gew. = 202

Bei der alkalischen Verseifung entstand also, genau wie bei dem 1,2-Ketal, die dem Ketal-ester entsprechende Carbonsäure. Die Säure ist in Wasser äußerst leicht löslich und wurde noch nicht isoliert.

Acetessigester und 1,4-Butylenglykol

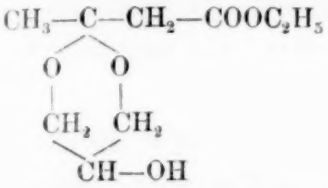
Beim Kochen von Acetessigester mit 1,4-Butylenglykol in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure erfolgte keine Wasserabscheidung. Das Ketal mit 7 Ringgliedern bildete sich also nicht aus dem Ketosäureester. Das anfangs aus 2 Schichten bestehende Reaktionsprodukt wurde beim Kochen homogen. Das abdestillierte Benzol enthielt die der eingesetzten Menge Acetessigester entsprechende Menge Alkohol. Es war also Umesterung eingetreten.

---

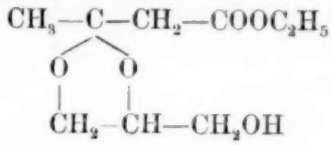
[1]) Darstellung, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1805 (1938).

[2]) Darstellung, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1806 (1938).

Oxy-propylen-ketal des Acetessigesters,



oder

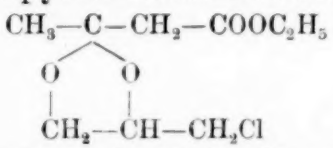


130 g Acetessigester, 93 g Glycerin (je 1 Mol) und 0,2 g Benzolsulfosäure wurden in 100 ccm Benzol gekocht und 20 ccm (ber. 18 ccm) Wasser abdestilliert. Aus der Benzollösung wurden bei der Destillation 143 g = 69,5 % d. Th. Oxy-ketalester als farblose, dicke, mit Wasser mischbare Flüssigkeit erhalten. Sdp. 14 mm 145°.

d_4^{19} = 1,1559. 0,145 g mit Natronlauge verseift. Verbrauch 7,1 ccm n/1-NaOH, ber. 7,1 ccm. — 34,18 mg Subst.: 64,7 mg CO_2, 24,3 mg H_2O.

$C_9H_{17}O_5$ (204) Ber. C 51,80 H 7,83 Gef. C 51,64 H 7,9

1-Chlor-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters,

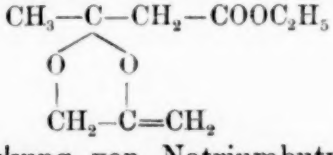


130 g Acetessigester und 110,5 g Glycerin-monochlorhydrin (je 1 Mol) wurden mit 0,2 g Benzolsulfosäure in Benzol gekocht, innerhalb $^3/_4$ Stunden 9,8 ccm (ber. 9 ccm) Wasser abdestilliert, die Benzollösung nach dem Auswaschen mit Wasser destilliert. Es wurden 187 g = 81 % d. Th. an Chlor-ketal als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 13 mm 132° erhalten.

d_4^{19} = 1,1968. 7,600 g Subst. mit Natronlauge verseift. Verbrauch: 68,5 ccm n/1-NaOH, ber. 68,2 ccm für 2 Äquivalent (1 COOH + 1 Cl). — 0,3040 g Subst.: 13,4 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_9H_{15}O_4Cl$ (222,5) Ber. Cl 15,92 Gef. Cl 15,7

1,2 Δ-2,3-propylenketal des Acetessigesters,



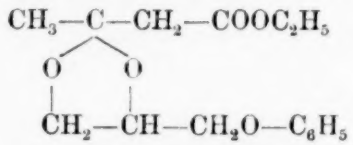
Bei der Einwirkung von Natriumbutylat auf das Chlorketal erfolgte sofort Umsetzung unter Abscheidung der berechneten Menge NaCl. Das Reaktionsprodukt, das begierig Brom aufnahm, siedete unscharf bei 12 mm von 120—180°

und hinterließ einen harzigen Rückstand. In der gleichen Weise reagierte das Chlorketal mit Na-Äthylat und Methylat nicht unter Bildung der entsprechenden Äther, sondern der Vinylverbindung.

22,2 g Chlorketal (0,1 Mol) wurden zu einer Lösung von 3 g Natrium (ber. 2,3 g) in 40 ccm Methanol zugesetzt, sofort NaCl-Abscheidung, $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, Methanol i. V. abgedampft, Rückstand mit Wasser versetzt und das Öl in Benzol aufgenommen und destilliert. Sdp. 13 mm 118—120°. 15,5 g farblose, ölige Flüssigkeit = 83% d. Th., noch schwach Cl-haltig.

2,80 g Subst. mit Natronlauge verseift, verbrauchten 16,5 ccm n/1-NaOH, ber. 15,1 ccm n/1-NaOH für 1 COOH; für $C_9H_{13}O_4$ (185).

1-Phenoxy-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters,



Zu einer Lösung von 7,7 g Natrium in 100 ccm Methanol wurden 31,4 g Phenol ($^1/_3$ Mol) zugegeben und 74 g ($^1/_3$ Mol) Chlor-ketal zugetropft. Beim Erwärmen NaCl-Abscheidung, 3 Stunden gekocht, Methanol abgedampft, das Öl in Benzol aufgenommen und destilliert. Nach einem bei 15 mm von 120 bis 150° aufgefangenen Vorlauf von 26 g Vinyl-ketal (= 42% d. Th.) wurden 25 g = 48% Phenoxy-ketal als farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. 11 mm 198° erhalten.

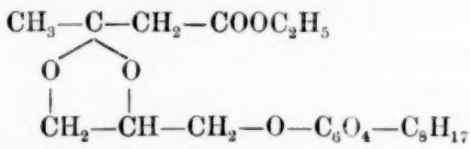
$d_4^{18} = 1{,}1653$. 28,4 mg Subst.: 66,8 mg CO_2, 18,5 mg H_2O.

$C_{15}H_{20}O_5$ (280) Ber. C 64,20 H 7,12 Gef. C 64,08 H 7,25

12 g Substanz mit 5 n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge verseift, verbrauchten 42,8 ccm n/1-NaOH, ber. 42,90 ccm für Mol.- = 280. Aus der alkalischen Lösung wurden beim Ansäuern 10 g Säure als dickölige, nicht krystallisierende Flüssigkeit erhalten. 6 g dieser Säure lieferten bei der Veresterung mit Sprit in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure 6 g Ester vom Sdp. 13 mm 202°.

3,100 g des Esters verbrauchten bei der alkalischen Verseifung 11 ccm n/1-NaOH, ber. 11,1 ccm für Mol = 280.

1-p-Isooctylphenoxy-2,3-propylen-ketal des Acetessigesters,



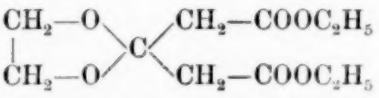
51,5 g Isooctylphenol ($^1/_4$ Mol) wurden in 250 ccm Toluol gelöst und in der siedenden Lösung unter Rühren 5,75 g Natrium gelöst. Zu der als fester Krystallbrei abgeschiedenen Na-Verbindung wurden 56 g = $^1/_4$ Mol Acetessigester-Chlorpropylenketal zugegeben und 1 Stunde unter Rühren gekocht. Die mit Wasser ausgerührte Toluollösung hinterließ nach dem Abdampfen i. V. den Isooctylphenoxy-ketalester als hellgelbbraune, dickölige Flüssigkeit in einer Menge von 95 g, ber. 98 g.

24 g Ester mit 5 n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge verseift, verbrauchten 62 ccm n/1-NaOH, ber. 61,2 ccm n/1-NaOH für $C_{21}H_{32}O_5$ (392).

Die alkalische Lösung schäumt stark und emulgiert ölige Flüssigkeit. Beim Ansäuern wurde daraus die freie Carbonsäure als zähes Öl abgeschieden.

3,8460 g verbrauchten 22,0 ccm n/2-NaOH, ber. 21,75 ccm n/2-NaOH für $C_{21}H_{32}O_5$ (364).

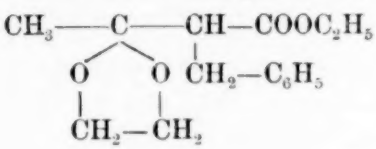
Äthylenketal des Acetondicarbonsäureesters,



20,2 g Acetondicarbonsäureester (0,1 Mol) wurden mit 10 g Glykol und 5 Tropfen Schwefelsäure in Benzol gekocht und 1,8 ccm Wasser abdestilliert. Beim Destillieren der mit Natriumbicarbonat ausgewaschenen Benzollösung wurden neben wenig Vorlauf und 6 g eines höhersiedenden Rückstandes 11 g Ketalester = 45% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 25 mm 162—164° erhalten.

$d_4^{18} = 1{,}1453$. 2,00 g Subst. mit Natronlauge verseift, verbrauchten 16,2 ccm n/1-NaOH, ber. 16,3 ccm für 2 COOH für $C_{11}H_{18}O_6$ (246).

Äthylen-ketal des Benzylacetessigesters,

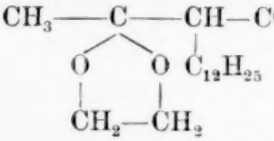


Aus einer Benzollösung von 22 g = 0,1 Mol Benzylacetessigester und 7,5 g Glykol mit 0,1 g Benzolsulfosäure wurden innerhalb 2 Stunden 2 ccm, ber. 1,8 ccm Wasser abdestilliert. Aus der mit Bicarbonatlösung ausgewaschenen Benzollösung wurden 25 g = 95% d. Th. Ketal-ester als farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 11 mm 178—179° erhalten.

$d_4^{13} = 1{,}1016$. 2,1356 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 24,8 ccm n/1-NaOH, ber. 24,6 ccm für $C_{15}H_{20}O_4$ (264).

Die beim Ansäuern der alkalischen Lösung als gelbliche dickölige, nicht krystallisierende Flüssigkeit ausgefällte Ketal-carbonsäure $C_{13}H_{16}O_4$ = 236 verbrauchte für 1,4818 g 12,5 ccm n/2-NaOH, ber. 12,5 ccm.

Äthylen-ketal des Dodecylacetessigesters,



Dodecylacetessigester wurde in 74%-iger Ausbeute aus Acetessigester–Na und Dodecylbromid durch Kochen in Toluol als hellgelbliche, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 0,5 mm 168—170° erhalten.

29,6 mg Subst.: 79,0 mg CO_2, 31,0 mg H_2O.

$C_{18}H_{34}O_3$ (298) Ber. C 72,48 H 11,41 Gef. C 72,62 H 11,63

60 g Dodecylacetessigester und 12,4 g Glykol (je 0,2 Mol) wurden mit 0,1 g Benzolsulfosäure in Benzol gekocht und innerhalb 2 Stunden 3,6 ccm Wasser abdestilliert. Bei der Destillation der mit Bicarbonatlösung ausgewaschenen Benzollösung wurde nach 2-maligem Fraktionieren der Ketalester als hellgelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 0,5 mm 184—186° erhalten. Ausbeute 55 g = 80% d. Th.

29,74 mg Subst.: 76,2 mg CO_2, 29,4 mg H_2O.

$C_{20}H_{38}O_4$ (342) Ber. C 70,05 H 11,12 Gef. C 69,90 H 11,00

53,8 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchen 160 ccm n/1-NaOH, ber. 159 ccm für Mol = 342. Die alkalische Lösung schäumt stark und emulgiert ölige Flüssigkeit. Beim Ansäuern schied sich daraus die Ketalcarbonsäure sofort in fettigen Krystallen ab (40 g). Aus Ligroin umgelöst Sdp. 63°.

Äthylen-ketal der Dodecyl-acetessigsäure

24,85 mg Subst.: 63,0 mg CO_2, 23,7 mg H_2O.

$C_{18}H_{34}O_4$ (314) Ber. C 68,70 H 10,83 Gef. C 68,95 H 10,60

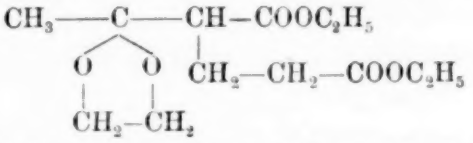
Versuche mit Ketosäureestern, bei denen keine Acetalisierung erfolgte

Beim Kochen von je 1 Mol Diäthylacetessigester und Glykol in Benzol mit Benzolsulfosäure wurden innerhalb 1 Stunde nur wenige Tropfen Wasser abdestilliert. Aus der Benzollösung wurden 90% des Diäthylacetessigesters unverändert zurückerhalten.

Aus Benzal-acetessigester und Glykol wurde kein Ketal erhalten, sondern der unveränderte Benzalacetessigester vom Sdp. 17 mm 180—182° wiedergewonnen.

Genau so verhielt sich der Furalacetessigester, der unverändert bei 15 mm bei 166—168° siedete und schnell zu Krystallen vom Schmelzpunkt des Furalacetessigesters 62° erstarrte.

Äthylen-ketal des α-Acetyl-glutarsäurediäthylesters,



Der Acetylglutarsäureester bildet sich leicht nach den Angaben von Vorländer[1]) durch Anlagerung von Acrylsäureester an Acetessigester. Es zeigte sich, daß dafür nicht die äquivalente Menge Na-alkoholat erforderlich ist, sondern daß die Reaktion schon unter dem Einfluß geringer Mengen Na-alkoholat verläuft, wobei der Acetylglutarsäureester in einer Ausbeute von 75% erhalten wurde. Bei der Verseifung mit Natronlauge zerfällt dieser Ester in Essigsäure und Glutarsäure.

Der Ketosäureester lieferte beim Kochen mit Glykol in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure nach Abdestillieren der berechneten Menge Wasser das Äthylenketal in einer Ausbeute von 62% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 24 mm 180—182° neben einem, wahrscheinlich durch Umesterung des Diäthylesters mit Glykol entstandenen, zähöligen Rückstand.

d_4^{19} = 1,0950. 30,9 mg Subst.: 64,2 mg CO_2, 23,5 mg H_2O.

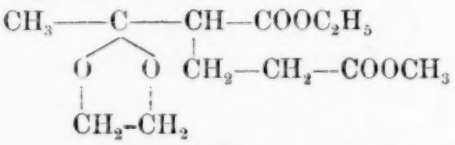
$C_{13}H_{22}O_6$ (274) Ber. C 56,81 H 8,22 Gef. C 56,65 H 8,09

[1]) Liebigs Ann. Chem. **294**, 317 (1897).

5,60 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 40,5 ccm n/1-NaOH, ber. 40,8 ccm für 2 COOH.

Die freie Ketal-dicarbonsäure ist in Wasser äußerst leicht löslich und wurde noch nicht isoliert.

Äthylen-ketal des α-Acetyl-glutarsäure-methyl-äthylesters,

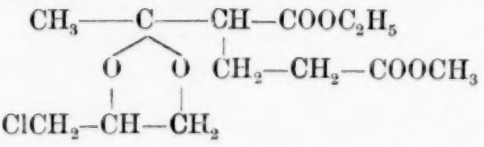


Der Acetylglutarsäure-methyl-äthylester wurde analog der Herstellung des Diäthylesters durch Anlagerung von Acetessigester an Acrylsäuremethylester mittels einer geringen Menge Na-äthylat in einer Ausbeute von 75% d. Th. erhalten.

Der Ketosäureester lieferte bei der Umsetzung mit Glykol in der beim Diäthylester beschriebenen Weise neben einem erheblichen harzigen Rückstand das Äthylenketal in einer Ausbeute von 31% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 15 mm 168—170°.

$d_4^{15} = 1{,}1315$. 7,20 g Subst. mit NaOH verseift, verbrauchten 56 ccm n/1-NaOH, ber. 55,3 ccm für 2 COOH für $C_{12}H_{20}O_6$ (260).

1-Chlor-2,3-Propylen-ketal des α-Acetyl-glutarsäure-methyl-äthylesters,

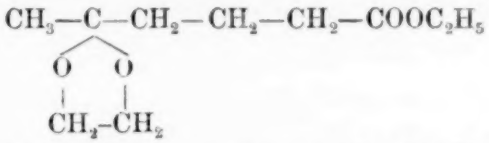


Durch Umsetzung von je 1 Mol Acetylglutarsäure-methyl-äthylesters und Glycerin-α-monochlorhydrin in Benzol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure wurde nach Abdestillieren von 1 Mol Wasser das Chlorpropylenketal in einer Ausbeute von 68% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 17 mm 209 bis 210° erhalten.

$d_4^{15} = 1{,}1956$. 0,5478 g mit einer Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm Methanol 1 Stunde gekocht, mit Salpetersäure angesäuert und mit n/10-$AgNO_3$ titriert. Verbrauch 17,7 ccm, ber. 17,75 ccm.

$C_{13}H_{21}O_6Cl$ (308,5) Ber. Cl 11,5 Gef. Cl 11,4

Äthylen-ketal des γ-Acetyl-buttersäureäthylesters,

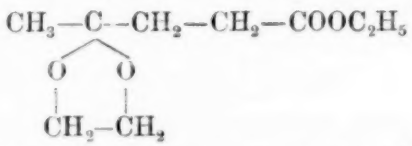


Der γ-Acetylbuttersäureester wurde durch Verseifung des α-Acetylglutarsäureesters mit verd. Salzsäure, Eindampfen der wäßrigen Lösung und Veresterung der Säure mit Sprit in Benzol in einer Ausbeute von 60% d. Th. erhalten. Sdp. 18 mm 116—118°.

Aus 1 Mol γ-Acetylbuttersäureester und 1,2 Mol Glykol wurde durch Kochen in Benzol mit Benzolsulfosäure nach Abdestillieren von 1 Mol Wasser der Ketal-ester in einer Ausbeute von 82% d. Th. erhalten als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 17 mm 135—136°.

d_4^{18} = 1,0468. 5,00 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 49,6 ccm n/1-NaOH, ber. 49,5 ccm für $C_{10}H_{18}O_4$ (202).

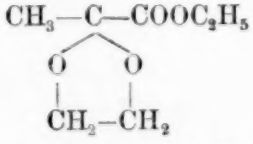
Äthylen-ketal des Lävulinsäureäthylesters,



Aus 1 Mol Lävulinsäureester und 1,1 Mol Glykol in der angegebenen Weise hergestellt. Ausbeute 66% d. Th. farblose Flüssigkeit 15 mm 110—112°.

d_4^{19} = 1,0570. 3,150 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 33,3 ccm n/1-NaOH, ber. 33,5 ccm für $C_9H_{16}O_4$ (188).

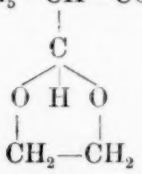
Äthylen-ketal des Brenztraubensäureäthylesters,



Aus je 1 Mol Brenztraubensäureäthylester und Glykol in der angegebenen Weise in einer Ausbeute von 70% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm 80—81° neben unverändertem Brenztraubensäureester erhalten.

d_4^{18} = 1,2380. 2,00 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 12,5 ccm n/1-NaOH, ber. 12,5 ccm n/1-NaOH für $C_7H_{12}O_4$ (160).

Äthylen-ketal des Phenyl-formyl-essigsäurebutylesters,



Aus 1 Mol Phenyl-formyl-essigsäurebutylester und 1,2 Mol Glykol in der beschriebenen Arbeitsweise dargestellt. Farblose Flüssigkeit Sdp. 20 mm 212—214°.

$d_4^{18} = 1{,}0876$. 24,0 g Subst.: 59,6 mg CO_2, 15,8 mg H_2O.

$C_{15}H_{20}O_4$ (264) Ber. C 68,0 H 7,56 Gef. C 67,80 H 7,32

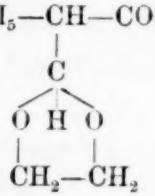
5,00 g Ketalester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 19,0 ccm n/1-NaON, ber. 18,9 ccm für 1 COOH Mol = 264.

Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern abgeschiedene freie Ketal-carbonsäure bildet eine farblose, sirupöse Flüssigkeit.

Äthylen-ketal der Phenyl-formyl-essigsäure

1,60 g mit n/1-NaOH titriert, verbrauchten 15,2 ccm, ber. 15,4 ccm für $C_{11}H_{12}O_4$ (208).

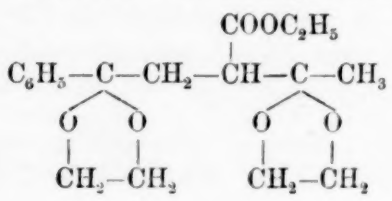
Äthylen-ketal des Phenyl-formyl-essigsäureäthylesters,



In derselben Weise aus dem Phenyl-formyl-essigsäureäthylester und Glykol dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 15 mm 172—174°.

$d_4^{19} = 1{,}1355$. 2,500 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 10,5 ccm n-1-NaOH, ber. 10,6 ccm für 1 COOH für $C_{13}H_{16}O_4$ (236).

Bis-äthylen-ketal des Phenacyl-acetessigesters,



Der Phenacylacetessigester wurde durch Umsetzung von Acetessigester-Na mit ω-Chlor-acetophenon in Toluol (aus je $^1/_3$ Mol) dargestellt und direkt in der Toluollösung mit $^2/_3$ Mol Glykol bei Gegenwart von Benzolsulfosäure gekocht. Nach Abdestillieren von $^2/_3$ Mol Wasser wurde die Toluollösung mit Bicarbonatlösung gewaschen und destilliert. Nachdem unter 15 mm 7 g Acetessigester-äthylenketal und ω-Chloracetophenon-äthylenketal überdestilliert waren, stieg die Temperatur schnell auf 200°, wobei ein dickes, gelbes Öl mit kleinen Wassertröpfchen überging. Beim Weiterdestillieren bei 0,5 mm wurden 22,6 g einer von 140—170° übergehenden Fraktion und von 170—180° Hauptm. 174—178° 29,2 g einer hellbraunen, zähöligen Flüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen allmählich zu Krystallen erstarrte. Aus Methanol umgelöst Schmp. 62 bis 64°. [Das von Borsche[1]) erhaltene Ketolacton $C_{12}H_{10}O_3$ schmilzt bei 112°.]

30,05 mg Subst.: 70,3 mg CO_2, 19,0 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_6$ (308) Ber. C 64,25 H 7,14 Gef. C 63,95 H 7,05

18,3 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 54 ccm n/1-NaOH, ber. 54,5 ccm für Mol = 336. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure beim Ansäuern sofort als krystalline Fällung abgeschieden. Aus Methanol umgelöst, farblose Krystalle Schmp. 150—151°.

Bis-äthylen-ketal der Phenacyl-acetessigsäure

22,85 mg Subst.: 52,7 mg CO_2, 12,8 mg H_2O.

$C_{16}H_{20}O_6$ (308) Ber. C 62,48 H 6,50 Gef. C 62,80 H 6,22

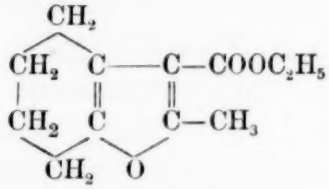
22,6 g der bei 0,5 mm von 140—170° übergehenden Fraktion wurden mit Natronlauge verseift. Verbrauch: 100 ccm, gef. Mol = 226, ber. Mol = 230 für 2-Phenyl-5-Methyl-Furan-3-Carbonsäureäthylester. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure beim Ansäuern als hellgelbliche Krystallmasse abgeschieden. Aus Methanol umgelöst, farblose Krystalle vom Schmp. 179—181°.

$C_{12}H_{10}O_3$ Ber. C 71,20 H 4,95 Gef. C 71,25 H 4,8

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1813 (1906).

Die Säure ist i. V. (15 mm) bei 190—200° unzersetzt destillierbar. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure tritt der Geruch des Phenylmethyl-furans auf. Die Säure ist also identisch mit der von Paal[1]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Phenacylacetessigester erhaltenen Säure.

2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure-äthylester,



Je $^1/_3$ Mol Acetessigester–Na und α-Chlorcyclohexanon wurden in Toluol durch 1-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad umgesetzt. Der Cyclohexanon-acetessigester wurde ohne vorherige Reinigung mit $^2/_3$ Mol Glykol in der Toluollösung bei Gegenwart von Benzolsulfosäure gekocht und dabei $^2/_3$ Mol Wasser abdestilliert. Bei der Destillation der mit Bicarbonatlösung ausgewaschenen Toluollösung wurden neben einem aus Acetessigester-äthylen-ketal bestehenden Vorlauf und 26 g eines braunen, zähöligen Rückstandes der unter 15 mm bei 148° übergehende Ester in einer Ausbeute von 21 g = 30,4% d. Th. als hellgelbliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch erhalten. Sdp. 13 mm 143—144°.

$d_4^{18} = 1{,}0998$. 29,8 mg Subst.: 75,5 mg CO_2, 21,2 mg H_2O.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208) Ber. C 69,20 H 7,68 Gef. C 68,95 H 7,91

2,725 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 13,1 ccm n/1-NaOH, ber. 13,1 ccm.

Aus der alkalischen Lösung schied sich die Säure beim Ansäuern als farblose, lockere Krystallmasse aus. Aus Methanol umgelöst Schmp. 161°.

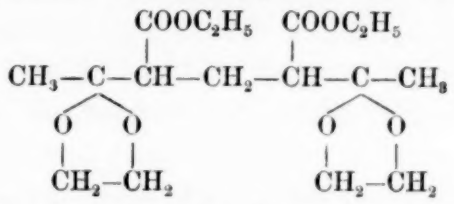
2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron-3-carbonsäure

25,2 mg Subst.: 61,9 mg CO_2, 14,6 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180) Ber. C 66,67 H 6,67 Gef. C 66,80 H 6,42

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2764 (1884).

Bis-äthylen-ketal des Methylen-bis-acetessigesters,



Der Methylen-bis-acetessigester wurde nach Knoevenagel und Klages[1]) dargestellt. Das aus 65 g Acetessigester bereitete Rohprodukt wurde in Benzol mit 35 g Glykol (ber. 31 g) und einigen Tropfen Schwefelsäure gekocht und dabei 10 ccm (ber. 9 ccm) Wasser abdestilliert. Die mit Bicarbonatlösung ausgewaschene Benzollösung lieferte bei der Destillation bei 20 mm neben 12 g um 110° übergehendem Acetessigester-ketal und 15 g zähöligem Rückstand das Bis-äthylen-ketal des α,α'-di-acetyl-glutarsäure-diäthylesters in einer Ausbeute von 49 g = 54,5% d. Th. als farblose, dickölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 20 mm 214—218°.

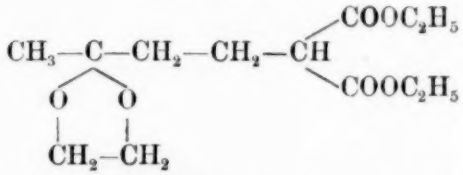
$d_4^{18} = 1{,}1557$. 32,22 mg Subst.: 66,9 mg CO_2, 22,4 mg H_2O.

$C_{17}H_{28}O_8$ (360) Ber. C 56,70 H 7,77 Gef. C 56,60 H 7,70

5,900 g Ester, mit Natronlauge verseift, verbrauchten 32,8 ccm n/1-NaOH, ber. 32,6 ccm für 2COOH, Mol = 360.

Die freie Dicarbonsäure ist in Wasser äußerst leicht löslich und wurde noch nicht isoliert.

Äthylen-ketal des β-Acetyl-äthyl-malonsäure-diäthylesters,



Zu einer Lösung von 0,05 g Natrium in 40 g Malonester und 50 ccm Benzol wurden 17,5 g Vinyl-methyl-keton unter Kühlung zugetropft. Nach mehrstündigem Stehen wurde die nicht mehr nach Vinylmethylketon riechende Benzollösung mit verd. Salzsäure ausgewaschen und mit 18,5 g (ber. 15,5 g) Glykol

[1]) Liebigs Ann. Chem. 281, 94 (1894).

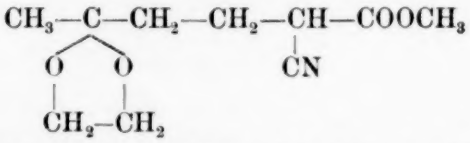
und 0,1 g Benzolsulfosäure gekocht. Nach Abdestillieren von 3,6 ccm Wasser wurde die Benzollösung mit Bicarbonatlösung ausgewaschen und destilliert. Neben 5 g unverändertem Malonester und 6 g öligem Rückstand wurden 49 g Ketalester = 71,5% d. Th. als farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 162—164° erhalten.

$d_4^{19} = 1{,}0955$. 24,85 mg Subst.: 63,15 mg CO_2, 21,3 mg H_2O.

$C_{13}H_{22}O_6$ (274) Ber. C 56,83 H 8,02 Gef. C 56,80 H 7,72

2,5069 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 19 ccm n/1-NaOH, ber. 18,3 ccm für 2 COOH Mol = 274.

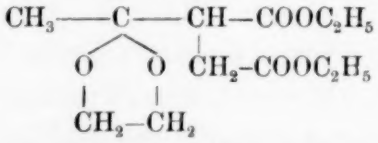
Äthylen-ketal des β-Acetyl-äthyl-cyanessigsäure-methylesters,



Zu einer Lösung von 0,05 g Natrium in 49,5 g Cyanessigsäuremethylester (0,5 Mol) und 20 ccm Benzol wurden unter Kühlung 35 g (0,5 Mol) Vinylmethylketon zugetropft. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Benzollösung mit verd. Salzsäure ausgewaschen und, ohne das primäre Anlagerungsprodukt zu isolieren, mit 40 g Glykol (ber. 31 g) + 0,1 g Benzolsulfosäure gekocht und 7 ccm Wasser (ber. 9 ccm) innerhalb 4 Stunden abdestilliert. Aus der mit Bicarbonatlösung ausgewaschenen Benzollösung wurden nach mehrmaligem Fraktionieren neben unverändertem Cyanessigester und einem höhersiedenden, öligen Rückstand 30 g Ketal-ester = 28% d. Th. als farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 168—170° erhalten.

$d_4^{18} = 1{,}1440$. 5,00 g Ester mit Natronlauge verseift, verbrauchten 48 ccm n/1-NaOH, ber. 47 ccm für 2 COOH für $C_{10}H_{15}O_4N = 213$.

Äthylen-ketal des Acetyl-bernsteinsäurediäthylesters,



35 g Acetyl-bernsteinsäurediäthylester wurden mit 15 g Glykol (ber. 10,2 g = 1 Mol) und 0,1 g Benzolsulfosäure in 100 ccm

Benzol gekocht, und 3 ccm Wasser innerhalb einer Stunde abdestilliert. Neben 8 g Vorlauf, der unter 14 mm um 136° überging, wurden 25 g Ketal-ester = 60% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 14 mm 162° erhalten.

$d_4^{20} = 1{,}1234$. 26,55 mg Subst.: 53,8 mg CO_2, 18,1 mg H_2O.

$C_{12}H_{20}O_6$ (260) Ber. C 55,33 H 7,68 Gef. C 55,20 H 7,60

4,70 g Ketal-ester durch Kochen mit 10 ccm n/10-Natronlauge in 15 ccm Sprit verseift, verbrauchten 36,5 ccm n/1-NaOH, ber. 36,1 ccm für 4,7 g Mol = 260 für 2 CH.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Weiter bin ich Herrn Direktor Dr. Kränzlein von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Frankfurt a. M.-Höchst für die Überlassung von Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Acetylderivats des Primulaverosids, des Glucosids, des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis)

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 17. Juni 1940)

Vor längerer Zeit haben A. Goris, M. Mascrè und Ch. Vichniac[1]) aus dem gebräuchlichen Himmelschlüssel (Primula officinalis) ein neues Glucosid, Primulaverosid, isoliert. Bei der enzymatischen Spaltung zerfiel dieses Glucosid in Monomethyläther(5)-gentisinsäure-methylester und in ein neues Disaccharid, Primverose. Die letztere zerfällt bei der weiteren Säurespaltung in ein Molekül d-Glucose und ein Molekül d-Xylose. Die genaue Konstitution der Primverose wurde von Helferich und Rauch[2]) 1927 durch Synthese als 1-Xylosido-6-Glucose festgestellt. Seitdem fanden verschiedene Forscher, daß dieses Disaccharid im Pflanzenreich in Form von Glucosiden sehr verbreitet ist. In Fortsetzung meiner früheren Arbeiten über die Synthese von natürlichen Glucosiden zog ich auch die Synthese des Primulaverosids in den Kreis meiner Untersuchungen.

Zur Synthese des Aglykons ließ ich auf Salicylsäure alkalisches Persulfat einwirken und erhielt so die Gentisinsäure. Bei der partiellen Methylierung desselben mittels Dimethylsulfat entstand daraus die Monomethyläthergentisinsäure. Die letztere wurde mittels Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt. Die als zweite Komponente nötige

[1]) C. 1913, I, 310; A. Goris u. H. Canal, C. 1936, I, 3351.
[2]) Helferich u. Rauch, Liebigs Ann. Chem. 455, 168 (1927).

α-Acetobromprimverose stellte ich aus Lävoglucosan nach den Angaben von Zemplén und Gerecs[1]) und von Zemplén und Bodnar[2]) dar. Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Darstellung der Acetobromprimverose. Zur Synthese wurde der Monomethyläther-gentisinsäure-methylester und α-Acetobromprimverose in Chinolin gelöst und durch trocknes, aktives Silberoxyd kondensiert, wodurch das Hexaacetylprimulaverosid erhalten wurde. Die Verseifung des Hexaacetylproduktes ist bisher nicht geglückt, doch ist die Identifizierung möglich durch Darstellung des Acetylderivates des natürlichen Glucosides.

Experimenteller Teil

Monomethyläther(5)-gentisinsäure-methylester

Die Angaben von Graebe und von Martz[3]) enthalten eine irrtümliche Vorschrift zur Darstellung der Gentisinsäure, denn bei genauer Befolgung dieser Vorschrift ist es unmöglich, Gentisinsäure zu erhalten. Der Irrtum dieser Vorschrift besteht darin, daß sie die längere Erhitzung zum Sieden des stark angesäuerten Reaktionsgemisches unterlassen. Wie Versuche gezeigt haben, erfolgt die Bildung der Gentisinsäure auf dem Zwischenwege einer Phenylschwefelsäure. Aus der nicht zum Sieden erhitzten Lösung kann man mit Äther nur unveränderte Salicylsäure extrahieren, bei der Aufarbeitung der letzten Mutterlaugen befand sich darin keine Gentisinsäure. Für die Darstellung von größeren Mengen von Gentisinsäure hat sich nachfolgende Vorschrift gut bewährt:

20 g Salicylsäure wurden in einem Gemisch von 27,5 g Natriumhydroxyd und 400 ccm Wasser gelöst und 1 g Eisensulfat, in wenig Wasser gelöst, hinzugegossen. Das Reaktionsgemisch wurde durch Eiswasser abgekühlt und 42 g Kaliumpersulfat in kleinen Portionen und zeitweiser Kühlung zwischen 15—18° nach und nach im Laufe einer halben Stunde hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde durch Eis-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1545 (1931).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 47 (1939).
[3]) Liebigs Ann. **340**, 213 (1905).

wasser abgekühlt, mit einer eiskalten Mischung von 40 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser langsam angesäuert. Von der einige Zeit im Eiswasser belassenen Lösung wurde die ausgeschiedene Salicylsäure durch ein Faltenfilter abfiltriert und die Lösung 3-mal mit je 250 ccm Äther zur Entfernung der unveränderten Salicylsäure ausgezogen. Die wäßrige Lösung wurde dann $^3/_4$ Stunden lang im Sieden erhalten. Die erkaltete Lösung wurde 3-mal mit 300 ccm Äther extrahiert. Die durch einen Faltenfilter filtrierte ätherische Lösung wurde abdestilliert und die Gentisinsäure (10,5 g) aus 15 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert und in Eiswasser abgekühlt. Ausbeute 7—8 g.

Zur partiellen Methylierung der Gentisinsäure wurden 25 g derselben in einer erkalteten Mischung von 13 g Natriumhydroxyd und 130 ccm Wasser gelöst auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 31 ccm Dimethylsulfat unter zeitweiser Kühlung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 25 Minuten lang geschüttelt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Am anderen Tage wurde das Reaktionsgemisch angesäuert, der krystallisierte Anteil abgesaugt, und der teilweise ölige im Kolben belassen, mit Wasser ausgewaschen und zur Verseifung des Esters das Abgesaugte auch hinzugefügt. Das Ganze wurde mit einem Gemisch von 20 g Natriumhydroxyd und 80 ccm Wasser 3 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Monomethyläther-gentisinsäure abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus etwa 500 ccm Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 14—15 g. Schmp. 143—144°.

Zur Veresterung wurden 29 g Säure mit 100 ccm abs. Methylalkohol übergossen, trocknes Salzsäuregas eingeleitet und dann 8 Stunden lang am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt. Dann wurden etwa $^2/_3$ des Methylalkohols abdestilliert, mit Wasser versetzt und 3-mal mit Äther extrahiert. Die filtrierte ätherische Lösung wurde 2-mal mit verd. Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Hierbei ging der Monomethyläther-gentisinsäure-methylester bei 261—262° über, hier-

nach höher als früher angegeben. Graebe und Martz[1]) geben 235—240° an. Ausbeute 18 g.

Hexaacetylprimulaverosid

1,8 g Monomethyläther-gentisinsäure-methylester und 6,4 g Acetobromprimverose wurden mit 10 ccm wasserfreiem Chinolin übergossen, 2,3 g trocknes Silberoxyd hinzugefügt und mit einem Glasstab 20 Minuten lang gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stunde lang ins Exsiccator gestellt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 60 ccm Eisessig übergossen, gut durchgerührt und durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser filtriert, wobei die Acetylverbindung ausfällt. Dann wurde jedes der Filter mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen. Am anderen Tage wurde das Acetylprodukt abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Tonteller getrocknet. Ausbeute 3 g. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren der Verbindung aus Alkohol ist es rein.

4,425 mg Subst.: 8,529 mg CO_2, 2,245 mg H_2O.

$C_{32}H_{40}O_{19}$ Ber. C 52,70 H 5,40 Gef. C 52,54 H 5,35

Das Hexaacetylprimulaverosid bildet farblose Nadeln, die bei 198—199° schmelzen. Das Acetylderivat ist leicht löslich in Alkohol und Aceton.

[1]) Liebigs Ann. Chem. **340**, 215 (1905).

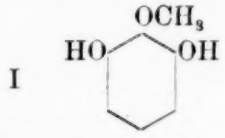
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des 3-Methylpyrogallolaldehyds

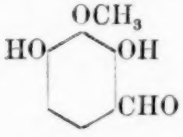
Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 17. Juni 1940)

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Synthese der Pyrogallolaldehyde[1]) und berichte jetzt über die Synthese des noch unbekannten 3-Methylpyrogallolaldehyds (II). Hierzu benötigte ich als Ausgangsmaterial den sehr schwierig zu beschaffenden 2-Methylpyrogalloläther (I). Diese Verbindung entsteht bei der Methylierung des Pyrogallols mittels Jodmethyl neben dem isomeren 1-Methylpyrogalloläther. Das Methylierungsprodukt wurde von Herzig und Pollak[2]) ins Acetylderivat übergeführt und dieses durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Das Verfahren ist sehr mühsam und liefert sehr schlechte Ausbeuten. Vor längerer Zeit machte ich die Beobachtung[3]),



I



II

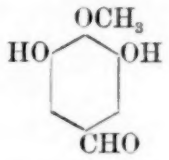
daß Acylderivate der 2- und 3-wertigen Phenole i. V. unzersetzt destillieren. Auf Grund dieser Beobachtung habe ich das rohe Methylierungsgemisch fraktioniert, führte die erste Fraktion durch Acetylchlorid in die Acetylderivate über und destillierte dieselben i. V. Aus dem Acetylprodukt durch Verseifung entstandene 2-Methylpyrogalloläther wurde nach der modifizierten Gattermannschen Aldehydsynthese mittels Zink-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 920 (1908); Liebigs Ann. Chem. **395**, 273 (1913); **449**, 102 (1926); J. prakt. Chem. [2] **119**, 306 (1928); **145**, 313 (1936).

[2]) C. **1904**, II, 1119.

[3]) J. prakt. Chem. [2] **136**, 205, 213 (1933).

cyanid und Salzsäuregas in dem 3-Methylpyrogallolaldehyd vom Schmp. 83—84° übergeführt (II). Der Aldehyd besitzt bestimmt obige Konstitution, denn der zweite mögliche isomere Aldehyd (III) ist schon früher[1]) von mir auf anderem ein-

III 

deutigem Wege dargestellt worden und hat einen ganz anderen Schmelzpunkt (139—140°).

Experimenteller Teil

2-Methylpyrogalloläther

100 g Pyrogallol wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, zu einer Lösung von 29,4 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Alkohol gegossen und 10 Stunden lang mit 80 g Jodmethyl am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit 500 ccm Äther versetzt, wodurch sich auch der Rest des Jodkaliums ausscheidet. Die filtrierte Lösung wurde abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation i. V. unterworfen. Es wurden 3 Fraktionen: I 145—155°, II 155—165°, III 165—175° bei 12 mm aufgefangen. Die Fraktion I wog 30 g und wurde mit 60 ccm Acetylchlorid 1 Stunde lang am Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt und dann i. V. fraktioniert destilliert. Hierbei wurden 3 Fraktionen bei 12 mm aufgefangen: I 160—170°, II 170—180°, III 180—190°. Die Fraktionen I und II wurden aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich zunächst das schwerer lösliche Diacetylderivat des 1-Methylpyrogalloläthers sich ausscheidet. Aus den Mutterlaugen wurde das Diacetylderivat des 2-Methylpyrogalloläthers gewonnen und so lange aus Alkohol umkrystallisiert, bis es den Schmp. 51—54° zeigte. Diese Fraktion wurde durch Erwärmen mit verd. Natronlauge zersetzt, mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. V. destilliert. Das ölige Destillat erstarrte nach längerem Stehen teilweise. Die Krystalle wurden auf Tonteller gepreßt

[1]) J. prakt. Chem. [2] 119, 306 (1928).

und aus Benzol umkrystallisiert. Aus 10 g Diacetylprodukt wurden 0,8 g reiner Äther erhalten vom Schmp. 85—87° [1]).

3-Methylpyrogallolaldehyd

0,6 g 2-Methylpyrogalloläther wurden in 30 ccm abs. Äther gelöst, mit 3 g Zinkcyanid (Kahlbaum, bei 100° getrocknet) versetzt und 2 Stunden lang getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Während der Reaktion scheidet sich das ölige Reaktionsprodukt aus, das Lösungsmittel wurde abgegossen und zweimal mit wasserfreiem Äther ausgewaschen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde zur Zersetzung des Ketimids mit 100 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang zum Sieden erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde 3-mal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit einer 40%-igen Bisulfitlösung durchgeschüttelt und mit Salzsäure angesäuert. Dieselbe wurde 3-mal mit Äther ausgezogen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der bald fest gewordene Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 0,2 g.

4,210 mg Subst.: 8,805 mg CO_2, 1,875 mg H_2O.

$C_8H_8O_4$ Ber. C 57,1 H 4,8 Gef. C 57,03 H 4,95

Der 3-Methylpyrogallolaldehyd bildet farblose Nadeln, die leicht löslich sind in Alkohol und Äther. In kaltem Ligroin ist die Substanz schwer löslich. Schmp. 83—84°. Zur weiteren Charakterisierung des Aldehyds wurde das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt. 0,5 g Aldehyd wurden in 10 ccm 50%-iger Essigsäure gelöst, erwärmt und mit einer essigsauren (10 ccm 50%-ige) Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazid versetzt und kurze Zeit erwärmt. Es schieden sich rote Nadeln des Hydrazons aus, die zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

3,820 mg Subst.: 0,488 ccm N (15°, 712 mm).

$C_{14}H_{13}O_5N_3$ Ber. N 13,86 Gef. N 14,00

Das Hydrazon bildet rote Nadeln, welche bis 250° erwärmt nicht schmelzen, sondern sich zersetzen.

---

[1]) A. a. O.

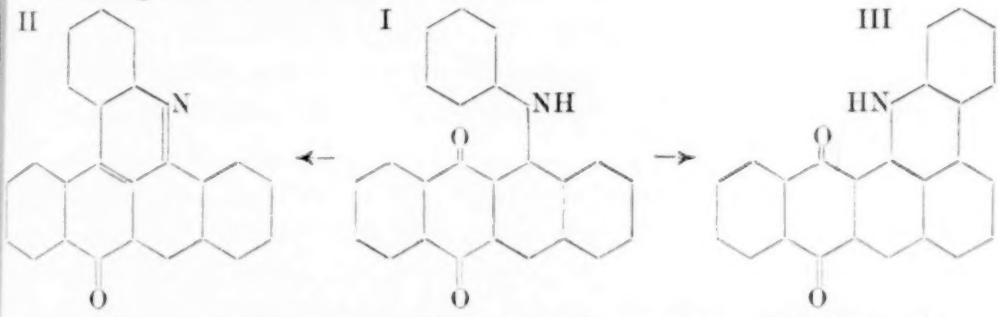
Aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Karls-Universität Prag

Über ms-Benzacridan-Abkömmlinge

Von **Hans Waldmann** und **Klaus-Günther Hindenburg**

(Eingegangen am 22. Juni 1940)

Aus dem 1-Anilino-2,3-benz-anthrachinon (I) entsteht unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid das 2,3-Benz-coeramidonin (II). Diese Wasserabspaltung kann auch mittels Schwefelsäure vorgenommen werden und ist analog der bekannten Darstellung des Coeramidonins aus 1-Anilino-anthrachinon. Es ist aber auch denkbar, daß der Anilino-Rest im 1-Anilino-2,3-benz-anthrachinon mit dem anilierten Benzolkern sich zur Verbindung III kondensiert.

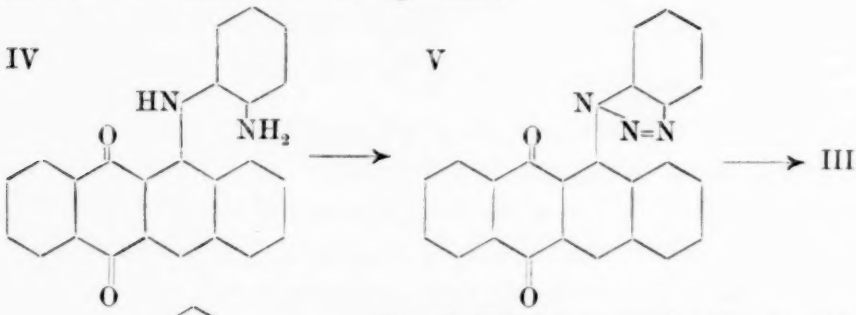


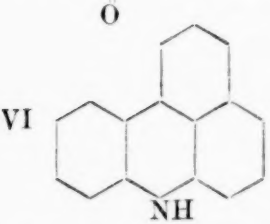
Das 2,3-Benz-coeramidonin zeigt in seiner Struktur die Acridinnatur und der Weg vom Acridinderivat zum Coeramidonin wurde auch experimentell belegt[1]). Ebenfalls die Verbindung III ist als ein Acridinderivat aufzufassen, und zwar des 9,10-Dihydro-acridins oder Acridans.

Es war wenig wahrscheinlich, das 1-o-Chlor-anilino-2,3-benz-anthrachinon durch Salzsäure abspaltende Mittel zu III zu kondensieren, was auch der Versuch bestätigte, da das Chloratom am Benzolkern fest haftet. Wahrscheinlicher dürfte es sein, auf die gleiche Weise das 1-Anilino-11-chlor-2,3-benz-anthrachinon in III überzuführen.

[1]) Decker, Liebigs Ann. Chem. 348, 243 (1906).

Zur Synthese von III wurde schließlich ein Weg eingeschlagen, der der Carbazolsynthese von Graebe und Ullmann[1]) zu vergleichen ist. Sowohl aus 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon und o-Nitranilin als auch aus 1-Amino-2,3-benzanthrachinon und o-Chlornitrobenzol wurde 1-o-Nitranilino-2,3-benz-anthrachinon dargestellt und sein Reduktionsprodukt, das 1-o-Aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon (IV) durch salpetrige Säure in das Triazol V übergeführt.





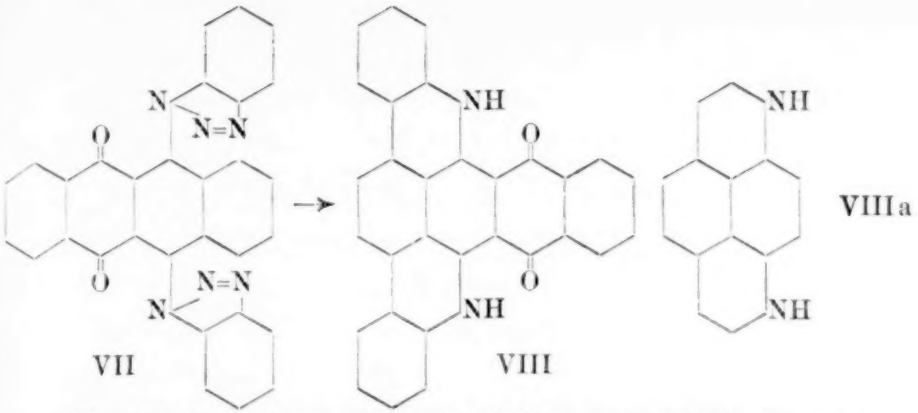
Durch Erhitzen wurde der Azostickstoff abgespalten und unter gleichzeitiger Bildung eines neuen Sechsringes resultierte die Verbindung III. Sie ist aufzufassen als ein 3,4-Phthaloylderivat des noch unbekannten ms-Benzacridans (VI), über dessen Synthese a. a. O. berichtet wird.

Eine zweite direkte Synthese des Triazols V beruht auf der Beobachtung, daß das labile Chloratom des 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinons bei der Einwirkung von Benzotriazol durch den Rest des letzteren ersetzt wird. Auch das 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon tauschte die beiden Chloratome gegen zwei Benzotriazolreste aus unter Bildung des Triazols VII, das beim Erhitzen die Verbindung der Konstitution VIII lieferte.

Konstitutionell läßt sich VIII verschieden auffassen, z. B. als ein Derivat des noch unbekannten N,N-Dihydro-3,10-diaza-pyrens (VIIIa) und wäre dann als 1,2-Phtaloyl-4,5,8,9-dibenzo-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren zu bezeichnen.

Ähnlich wie das Triazol V wurde auch das Triazol VII sowohl aus 1,4-Diamino-2,3-benz-anthrachinon und o-Chlornitrobenzol als auch aus 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon und o-Nitranilin aufgebaut.

[1]) Liebigs Ann. Chem. **291**, 16 (1896).



Ein Oxyderivat von III, das 2-Oxy-3,4-phthaloyl-ms-benzacridan wurde aus 1-Chlor-4-oxy-2,3-benz-anthrachinon und Benzotriazol gewonnen.

Schließlich wurden zur Kondensation von 1-Chlor- und 1,4-Dichlor-benz-anthrachinon mit Triazolen noch das ang- und lin-Naphthotriazol und das Chinon des letzteren herangezogen.

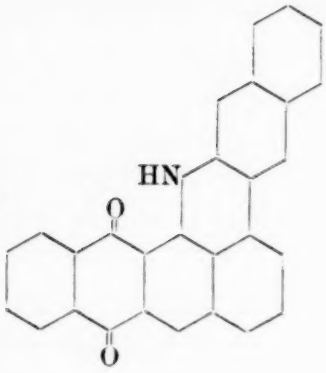
Die Umsetzungen mit dem angularen Naphthotriazol verlaufen völlig glatt, zunächst zu dem Benzologen des Triazols IV und VII, die beim Erhitzen leicht in die Benzologen der Verbindungen V und VIII übergehen. Das lin-Naphthotriazol gibt bei der Kondensation mit 1-Chlor- und 1,4-Dichlor-2,3-benzanthrachinon unter den gleichen Bedingungen direkt IX und X.

Hingegen verlaufen die Umsetzungen mit dem lin-Naphthotriazol-chinon nur bis zu den Triazolkörpern XI und XII. Bisher war es in keiner Weise möglich, den Azostickstoff der beiden Verbindungen abzuspalten und diese zu Di- und Tri-chinonen von IX und X zu kondensieren.

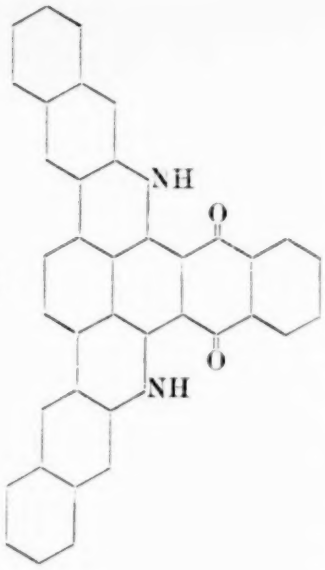
Bei allen bisher erwähnten Verbindungen konnte der Ringschluß bei der Abspaltung des Azostickstoffes nur in eindeutiger Weise erfolgen. Schließlich wurde noch das Bz-1-Brom-benzanthron mit Benzotriazol zum Triazol XIV umgesetzt. Besser gelangt man zum gleichen Triazol, indem man Bz-1-Brom-benzanthron mit o-Nitranilin kondensiert und das entstandene Bz-1-o-Nitr-anilino-benzanthron zu Bz-1-o-Aminoanilino-benzanthron (XIII) reduziert, und dieses schließlich diazotiert.

Bei der Abspaltung des Azostickstoffes des Triazols XIV bestehen zwei Möglichkeiten der Ringbildung, während bei den bisher erwähnten Triazolkörpern der Ringschluß nur in eindeutiger Weise erfolgen konnte.

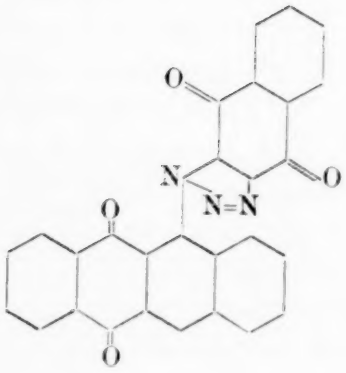
IX



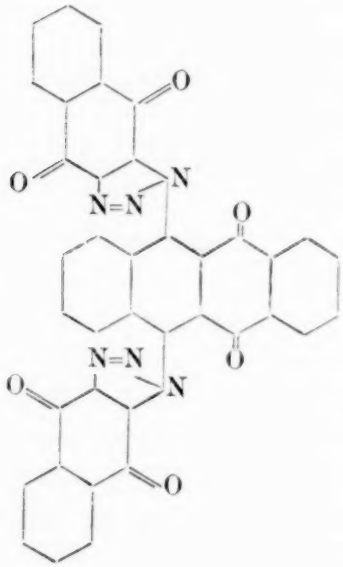
X

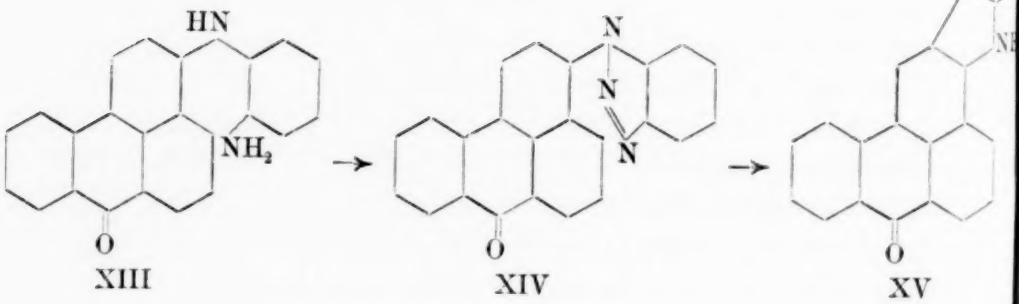


XI



XII





XIII XIV XV

Entweder entsteht bei der Abspaltung des Stickstoffes ein Sechsring oder ein Fünfring und damit ein Carbazolderivat der Formel XV. Für diese Konstitution entschied die Oxydation mit Chromsäure, wobei ausschließlich Anthrachinon-1-carbonsäure erhalten wurde.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Stephan Back)

2,3-Benz-coeramidonin (II)

1 g 1-Anilino-2,3-benz-anthrachinon wurde mit 10 g Aluminiumchlorid verrieben und im Ölbad 2 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Auskochen mit Wasser wurde aus Xylol und Eisessig (schwer löslich) umkrystallisiert (gelbe Nadeln vom Schmp. 262°), oder durch Erhitzen des 1-Anilino-2,3-benz-anthrachinons mit der 20-fachen Menge 75%-iger Schwefelsäure während 8 Stunden auf 180°. Das in der Kälte in gelben Krystallen ausgeschiedene 2,3-Benz-coeramidoniumsulfat wurde mit Sodalösung digeriert und das in Freiheit gesetzte II aus Xylol umkrystallisiert. Schmelzpunkt wie oben, 262°.

3,277 mg Subst.: 0,126 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{24}H_{13}ON$ Ber. N 4,32 Gef. N 4,36

1-o-Chlor-anilino-2,3-benz-anthrachinon

3 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 17 g o-Chloranilin und 2,5 g wasserfreies Natriumacetat wurden 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus Nitrobenzol und Xylol dunkelrote Nadeln vom Schmp. 206°. Ausbeute 2 g. In konz. Schwefelsäure dunkelrot-violett (analysiert).

1-o-Nitranilino-2,3-benz-anthrachinon

6 g 1-Amino-2,3-benz-anthrachinon, 4,5 g o-Chlor-nitrobenzol, 3 g Kaliumcarbonat, 0,15 g Kupferacetat und 0,05 g Kupferpulver wurden in 30 ccm Nitrobenzol 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das rote Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol und verd. Salzsäure ausgekocht und aus Xylol umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 283°. Ausbeute 4 g. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett.

0,0269 g Subst.: 1,71 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{24}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 7,1 Gef. N 7,2

Oder weniger gut aus 6 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 3,6 g o-Nitranilin, 3 g Kaliumcarbonat und etwas Kupferacetat

in 150 ccm Nitrobenzol. Erst nach wiederholtem Umkrystallisieren wurde der Schmp. 283° erreicht.

1-o-Aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon (IV)

2 g 1-o-Nitranilino-2,3-benz-anthrachinon wurden in 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit 6 g Natriumsulfid versetzt. Nach kurzer Zeit trat Farbumschlag von rot nach violett ein. Nach 1-stündigem Erhitzen wurde in der Kälte abgesaugt und aus Toluol umkrystallisiert. Feine, braunviolette Nädelchen vom Schmp. 264°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

3,032 mg Subst.: 0,208 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{24}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 7,7 Gef. N 7,8

1-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-1,2,3-benzotriazol (V)

5 g IV wurden in 150 ccm Eisessig gelöst, 100 ccm Wasser hinzugefügt und bei −6° mit 1 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Nach 2-stündigem Stehen bei 0° wurden die hellgelben Krystalle abfiltriert und aus Xylol umkrystallisiert. Schmp. 288°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orange.

Oder aus 7,2 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 3,9 g Benzotriazol, 3,5 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat in 50 ccm Nitrobenzol nach 3-stündigem Kochen. Ausbeute 5,1 g. Beide Produkte sind identisch.

3,241 mg Subst.: 0,317 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{24}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 11,2 Gef. N 11,1

3,4-Phthaloyl-ms-benzacridan (III)

1 Teil Triazol V wurde in der 10-fachen Menge Diphenylamin bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekocht. Die intensiv rotviolette Lösung wurde nach dem Erstarren mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Daraus prächtige rotviolette Krystalle, die bei 289—290° schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist intensiv tiefgrün.

3,170 mg Subst.: 0,114 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{24}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,03 Gef. N 4,1

1-(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-1,2,3-dibenzotriazol (VII)

8 g 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon, 9 g Benzotriazol, 10 g Kaliumacetat, 0,2 g Kupferacetat wurden in 120 ccm

Nitrobenzol 5 Stunden im Ölbad unter Rühren auf 190° erhitzt. Dann wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand (8 g) aus Eisessig, Toluol und Xylol umkrystallisiert. Aus Xylol goldgelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 291°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

0,0220 g Subst.: 3,28 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{30}H_{16}O_2N_6$ Ber. N 17,1 Gef. N 16,9

Erhitzte man das Gemisch zum Sieden, so spaltete das Gebilde Triazol VII seinen Azostickstoff ab, und man erhielt direkt die Verbindung VIII.

Das Triazol VII wurde außerdem aus 1,4-Di-o-aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon[1]) durch Diazotieren bereitet.

1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-dibenzo-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren (VIII)

1 g VIII wurde mit 10 g Diphenylamin $^1/_2$ Stunde gekocht und aufgearbeitet, wie bei der Darstellung von III angegeben. In Nitrobenzol gut löslich mit blauer Farbe, daraus violettstichige blaue Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 400°. In konz. Schwefelsäure intensiv rot mit rotgelber Fluorescenz.

0,0213 g Subst.: 1,17 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{30}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 6,42 Gef. N 6,1

2-Oxy-3,4-phthaloyl-ms-benzacridan

4 g 1-Oxy-4-chlor-2,5-benz-anthrachinon, 2 g Benzotriazol, 2 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 40 ccm Nitrobenzol 4 Stunden im Ölbad auf 220—230° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und in Alkohol und Wasser

[1]) 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon wurde, wie beim isomeren 5,8-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon angegeben [Waldmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1719 (1931)], über das 1,4-Di-p-toluolsulfamido-2,3-benz-anthrachinon (Schmp. 250°) in das 1,4-Diamino-2,3-benz-anthrachinon (Schmp. 315°) übergeführt und dieses mit o-Chlor-nitro-benzol zum 1,4-Di-o-nitranilino-2,3-benz-anthrachinon (Schmp. 252°) umgesetzt. Nach der Reduktion mit Natriumsulfid in Alkohol resultierte schließlich das 1,4-Di-o-aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon (Schmp. 255°). Nähere experimentelle Einzelheiten in der Dissertation Stephan Back, Prag 1938.

ausgekocht. Ausbeute 3,5 g. Aus Nitrobenzol rotviolette Krystalle, die noch nicht bei 310° schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rotviolett, auf Zusatz von Borsäure tritt rotbraune Fluorescenz auf.

0,0229 g Subst.: 0,84 ccm N (22°, 739 mm).

$C_{24}H_{13}O_3N$ Ber. N 3,85 Gef. N 4,1

Auch hier konnte man beim Kochen des Reaktionsgemisches kein Triazol fassen. Unter den gegebenen Bedingungen spaltete es vielmehr seinen Azostickstoff ab, und man erhielt direkt das Acridanderivat. Vgl. VII und VIII.

1(3)-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-(naphtho-1′,2′:4,5-triazol)

3 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 2 g ang-Naphthotriazol, 2 g wasserfreies Kaliumacetat, etwas Kupferacetat wurden in 50 ccm Nitrobenzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man den Krystallbrei ab, wäscht mit Benzol und kocht mit verd. Salzsäure aus. Aus etwa 375 ccm Xylol fielen hellgelbe, schräg zugespitzte Stäbchen aus. In konz. Schwefelsäure löst sich das Triazol orangefarben. Das reine Triazol schmolz bei 319° u. Zers.

0,0235 g Subst.: 2,01 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{28}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 9,88 Gef. N 9,77

3,4-Phthaloyl-5,6(7,8)-benzo-ms-benzacridan

Das vorhergehende Triazol wurde mit der 10-fachen Menge Diphenylamin $^1/_2$ Stunde gekocht. Aus Xylol (rote Lösung) dunkelblauviolette, in Drusen angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 290°. Löst sich in konz. Schwefelsäure grün.

0,0504 g Subst.: 1,53 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{28}H_{15}O_2N$ Ber. N 3,5 Gef. N 3,46

1(3).(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-di-(naphtho-1′,2′:4,5-triazol)

1,6 g 1,4-dichlor-2,3-benz-anthrachinon, 2,6 g ang-Naphthotriazol, 1,5 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 25 ccm Nitrobenzol 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol und verd. Salzsäure ausgekocht und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Aus-

beute 1 g. Die gelben Krystalle schmolzen noch nicht bei 340°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

0,0243 g Subst.: 3,13 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{38}H_{20}O_2N_6$ Ber. N 14,2 Gef. N 14,4

1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-di(naphtho-1′2′(2′,1′))-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren

0,5 g vorstehend beschriebenes Triazol wurden mit 5 g Anthracen $^1/_2$ Stunde gekocht. Das Anthracen wurde i. V. bei 250—300° wegsublimiert und der Rückstand aus Nitrobenzol oder α-Chlor-naphthalin umgelöst. In beiden Mitteln sehr schwer löslich. Daraus dunkelviolette Krystalle. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist ein stumpfes Grün mit intensiv roter Fluorescenz. Schmilzt noch nicht bei 400°.

0,0175 g Subst.: 0,81 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{38}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 5,22 Gef. N 5,2

3,4-Phthaloyl-6,7-benzo-ms-benzacridan (IX)

1,2 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 1,4 g 1 lin-Naphthotriazol, 0,6 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 20 ccm Nitrobenzol 6 Stunden gekocht und sachgemäß aufgearbeitet. Gut löslich in Nitrobenzol, daraus braunviolette Krystalle, die noch nicht bei 320° schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist intensiv grün.

0,0313 g Subst.: 1,01 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{28}H_{15}O_2N$ Ber. N 3,5 Gef. N 3,62

1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-di(naphtho-2′,3′)-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren (X)

1,6 g 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon 2,6 g lin-Naphthotriazol, 2 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 24 ccm Nitrobenzol 5 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde scharf abgesaugt, mit Benzol und Alkohol gewaschen und mit verd. Salzsäure ausgekocht. Sehr schwer löslich in Xylol, leichter in Nitrobenzol mit grünblauer Farbe. Daraus prächtige dunkelviolette Spieße. Schmilzt noch nicht bei 400°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist intensiv violettrot.

0,02421 g Subst.: 1,12 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{38}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 5,22 Gef. N 5,16

1-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-(lin-naphthotriazol-chinon-8,9) (XI)

1,8 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 1,5 lin-Naphthotriazolchinon, 0,9 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 45 ccm Nitrobenzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht, mit Benzol gewaschen und der Rückstand mit verd. Salzsäure ausgekocht. Das Triazol XI läßt sich gut aus Nitrobenzol umkrystallisieren und fällt hieraus in ziemlich dicken, hellgelben Blättchen aus. Schwer löslich in Xylol. Schmilzt noch nicht bei 370°. In konz. Schwefelsäure löst es sich orangefarben. Mit alkalischem Hyposulfit küpt es braunrot.

0,0322 g Subst.: 2,57 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{28}H_{13}O_4N_3$ Ber. N 9,21 Gef. N 9,1

1-(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-di(lin-naphtho-triazol-chinon-8,9) (XII)

1,3 g 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon, 2 g Naphthochinontriazol und 1,2 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 30 ccm Nitrobenzol 4 Stunden im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit Benzol, Alkohol und kocht mit verd. Salzsäure aus. Das Ditriazol XII wurde nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Xylol, worin es recht schwer löslich ist, völlig rein erhalten. Rein gelbe, winzige, kurze Stäbchen, die noch nicht bei 400° schmelzen. In kalter konz. Schwefelsäure ist es unlöslich, erst beim Erwärmen erfolgt hellbraune Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser wieder winzige Stäbchen ausfallen. Küpt mit alkalischem Hyposulfit rotbraun.

0,0448 g Subst.: 5,09 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{38}H_{16}O_6N_6$ Ber. N 12,88 Gef. N 12,88

Bz-1-o-Nitranilino-benzanthron

6,2 g Brom-benzanthron, 3,2 g o-Nitranilin, 3 g wasserfreies Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 36 ccm Nitrobenzol 6 Stunden im Sieden gehalten. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und mit verd. Salzsäure ausgekocht. Der dunkelrotbraune Rückstand ist bereits ge-

nügend rein. Aus Nitrobenzol hellrote Nadeln vom Schmp. 266°. Ausbeute 5,6 g. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist braun, beim Zutropfen von Wasser erfolgt Farbenumschlag nach Grün und schließlich rote Ausflockung.

0,0359 g Subst.: 2,46 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{23}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 7,6 Gef. N 7,8

Bz-1-o-Aminoanilino-benzanthron (XIII)

3 g o-Nitranilino-benzanthron wurden in 200 ccm Alkohol in der Hitze zum größten Teil gelöst und sodann 9 g Natriumsulfid hinzugefügt. Hierbei erfolgte Farbumschlag von hellrot nach rotviolett. Nach 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen rotbraunvioletten Krystalle sind in Eisessig mit roter Farbe gut löslich. Schmp. 268°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün. Beim allmählichen Zutropfen von Wasser erfolgt Farbumschlag nach Blaugrün, Blau und schließlich rote Ausflockung. Ausbeute 2,4 g.

0,0315 g Subst.: 2,29 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{23}H_{16}ON_2$ Ber. N 8,3 Gef. N 8,24

1-(Bz-1-Benzanthronyl)-1,2,3-benzotriazol (XIV)

1,6 g o-Aminoanilino-benzanthron wurden in 50 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 40 ccm Wasser verdünnt. Bei -8^0 wurden 0,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt, so daß die Temperatur -2^0 nicht überstieg. Etwa 10 Minuten nach beendeter Diazotierung begann das Triazol quantitativ auszufallen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 303°. Schon nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Xylol war das Triazol völlig rein und schmolz bei 306,5°. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Xylol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Alkohol. Aus Xylol bildete es derbe, bräunliche Krystalle, die beim Zerdrücken hellgelb sind. Das Triazol ist in konz. Schwefelsäure recht schwer löslich mit rotbrauner Farbe und olivgrüner Fluorescenz. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 1,4 g.

0,0360 g Subst.: 3,86 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{23}H_{13}ON_3$ Ber. N 12,1 Gef. N 12,06

In weniger glatter Reaktion kann man das Triazol XI durch Kondensation von Bz-1-Brom-benzanthron mit Benzotriazol gewinnen. 2,4 g Bz-1-Brom-benzanthron, 2,4 g Benzotriazol und 1 g wasserfreies Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 14 ccm Nitrobenzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Benzol gewaschen und mit verd. Salzsäure ausgekocht. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol lagen der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bei 306°.

Bz-3(CO)-3-Benzoylen-1,2-benzo-carbazol (XV)

1 g Triazol XI wurde mit 10 g Anthracen 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wurde bei 250—300° das Anthracen i. V. wegsublimiert, wobei das Carbazol XII als zinnoberroter Rückstand zurückblieb. Das Rohprodukt wurde zuerst aus Pyridin umgelöst, worin es leicht löslich war. Aus o-Dichlorbenzol bei sehr langsamen Erkaltem hellrote, aalförmig gebogene Krystalle vom Schmp. 348°. Schwer löslich in Xylol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, gut löslich in Nitrobenzol und Pyridin. Die Lösungen sind rot mit grüner Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure violett mit intensiv blauer Fluorescenz. Beim allmählichen Zutropfen von Wasser erfolgt Farbänderung nach Blau und dann rote Ausflockung.

0,0370 g Subst.: 1,46 ccm N (23°, 734 mm).

$C_{23}H_{13}ON$ Ber. N 4,39 Gef. N 4,40

Beim vorsichtigen Oxydieren von XII in Eisessig mit überschüssigem Chromsäureanhydrid wurde Anthrachinon-1-carbonsäure erhalten. Schmp. 285°. Identifiziert als Methylester. Schmp. und Mischschmp. 189°.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany